







Université Paris Sud – XI
Faculté de sciences d'Orsay
Ecole Doctorale Onde et Matière
Numéro d'ordre :

Thèse
Présentée pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS SUD – XI

par Ismaël GUESMI

# Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur

Soutenue le 25 Avril 2012

Président : **Philippe LECOEUR**, Pr, IEF, Orsay.
Rapporteurs : **Anne-Lise THOMANN**, CR, GREMI, Orléans.
**Pierre-Yves JOUAN**, Pr, IMN, Nantes.
Examinateurs : **Caroline BOISSE-LAPORTE**, DR, LPGP, Orsay (Directrice de thèse).
**Jean BRETAGNE**, DR émérite, LPGP, Orsay.
Invités : **Arnaud JOLIVEAU**, Ingénieur, RADIALL, Château-Renault.

*A mes parents, à mes sœurs,*

*Je sais que je ne sais rien.*

Socrate

# REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement les personnes qui ont accepté de juger mon travail. Pierre-Yves Jouan et Anne-lise Thomann en qualité de rapporteurs pour leur lecture approfondie et l'intérêt qu'ils ont porté à mon manuscrit et Philippe Lecoeur pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Une thèse, une thèse, je veux faire une thèse !
Bien ignorant celui qui s'imagine que ce ne sera qu'une partie de plaisir. Néanmoins, quelle expérience ! Riche des rencontres qu'elle nous offre, des doutes auxquels elle nous confronte et de la joie qu'elle procure lorsqu'on la termine. Comme bien d'autres, je ne l'ai pas menée seul, aussi je tiens à remercier ceux qui m'ont accompagné dans ce long voyage.

Tout d'abord, les membres du consortium DEPOPLASMA avec qui ce fut un plaisir de collaborer :

Chez Radiall, Luc Mayet, Luc Giet et Arnaud Joliveau qui m'ont toujours fait confiance dans la menée de ce projet et m'ont laissé une grande liberté pour conduire des expériences qui parfois s'écartaient des objectifs industriels.

Aux membres du feu CRT Plasma-Laser, Murielle Manin et Ramuntxo Etchart-Salas pour la collaboration agréable et pour tous les comptes rendus de réunion qu'ils ont eu la lourde tache de rédiger.

Aux membres du LPGP, ceux qui m'ont suivi (ou subit) au quotidien. Lionel Teule-Gay, qui m'a transmis, toujours avec passion, ses connaissances techniques et qui parfois dût *serpiller* au matin la salle de manip', lorsque j'oubliais la veille de fermer le circuit d'eau du réacteur…
Ludovic de Poucques, qui ponctua ma thèse de nombreux « j'te l'avais dit », fut toujours disponible pour répondre à mes questions, me transmettre ses connaissances et m'inciter à faire preuve de rigueur dans mes raisonnements.
Deux personnes pour qui aucun mot n'exprimera la reconnaissance que j'ai pour elles. Caroline Boisse-Laporte et Jean Bretagne sans qui ce travail n'aurait abouti. Quoi de plus précieux que des gens qui vous soutiennent dans les moments durs, lorsque vous-même n'y croyez plus. Au delà des remerciements, je tiens à les féliciter de m'avoir supporté lorsque j'étais détestable, mais de ces années passées ensemble, je garderai comme souvenir les instants joyeux et toutes les passionnantes heures de travail et de réflexion. Merci.

Je tiens également à remercier pour leur collaboration et leur disponibilité Rénato Bisaro et Christophe Cardinaud. Les analyses menées avec eux, de DRX pour le premier et d'XPS pour le second, furent d'une grande qualité et tiennent une place importante dans le travail présenté dans ce document.

Je trinque à la santé du trio technique, Joël Baudet, Sébastien Roche et Stéphane Maingot qui ont toujours été disponibles et réactifs pour me réaliser des pièces farfelues, des circuits électroniques et toujours avec un mot ou un verre pour rire.

Mon amitié à Tiberiu Minea, dont les connaissances et la vivacité d'esprit m'impressionnent régulièrement. En espérant que l'avenir nous amène à collaborer.

Une thèse c'est aussi, de nombreux cafés, barbecues, pots en tous genres, pauses clopes et conversations au détour d'un couloir, aussi je tiens à saluer tous ces gens qui sont la vie d'un laboratoire, du LPGP du moins : Anne-Marie, Brigitte, Franck, Bruno, Lise, Catalin, Claudiu, Sophie, Romain, Andrian, Nicolas*3, Thierry, Marie-Claude, Lionel, Andrian, Wilfrid, Abdul-Aziz, Virginie, Sabrina, Marie-Christine, Jose, Olivier, Philippe, Gilles, Katell… et tous ceux que j'oublie honteusement.

Enfin, pour conclure, je tiens à adresser mes remerciements et toute mon amitié à Laurent Thomas qui m'a permis, lorsque j'étais un jeune blanc bec, de poser un pied dans le monde formidable de la recherche. Un petit pas pour la science, un grand pas pour Ismaël Guesmi.

# TABLE DES MATIERES

**AVANT PROPOS** .......... **1**
**INTRODUCTION GENERALE** .......... **3**
**CHAPITRE 1 : OBJECTIFS INDUSTRIELS ET ETAT DE L'ART** .......... **7**
I.1. PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE .......... 8
I.1.1. Critères techniques. .......... 8
I.1.2. Techniques de dépôt par 'voie physique' et comparaisons .......... 9
I.1.3. Adhésion et pré-traitement .......... 11
I.1.4 Conduite du projet .......... 12
I.2. LES PROCEDES DE PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON PVD ET IPVD .......... 14
I.2.1. Pulvérisation par plasma .......... 15
I.2.2. Physique de la décharge magnétron-PVD .......... 17
I.2.2.a. Coefficient de pulvérisation .......... 17
I.2.2.b. Energie et distribution angulaire des atomes pulvérisés. .......... 19
I.2.2.c. Raréfaction du gaz .......... 21
I.2.2.d. Transport des espèces et Libre Parcours Moyen .......... 22
I.2.2.e. Gaine électrostatique .......... 25
I.2.3. Alternative à la pulvérisation cathodique magnétron, Le procédé IPVD. .......... 27
I.2.3.a. Longueur/efficacité d'ionisation .......... 28
I.2.3.b. RF-IPVD .......... 29
I.3. ELABORATION DE FILMS MINCES .......... 30
I.3.1. Mode de croissance .......... 31
I.3.2. Résistivité des couches minces. .......... 33
I.3.3. Adhérence .......... 34
I.3.4. Traitement de polymères par plasma. .......... 36
I.4. CONCLUSION. .......... 37
**CHAPITRE 2 : REACTEUR ET TECHNIQUES D'ANALYSES** .......... **39**
II.1. LE REACTEUR .......... 40
II.2. OUTILS DE DIAGNOSTIC DE LA PHASE PLASMA .......... 41
II.2.1. Mesures électriques .......... 42
II.2.1.a. Sonde de Langmuir .......... 42
II.2.1.b. Mesure du potentiel flottant .......... 45
II.2.2. Spectroscopie d'émission optique .......... 46
II.2.3. Spectroscopie d'absorption résonnante .......... 47
II.2.3.a. Principe .......... 47
II.2.3.b. Montage et protocole expérimental .......... 48
II.3. OUTILS DE DIAGNOSTIC MATERIAUX .......... 51
II.3.1. Test d'adhérence ISO 2409 .......... 51
II.3.2. Spectroscopie de photo-électrons X (XPS) .......... 51
II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX) .......... 53

II.3.4. Résistivimétrie 4 pointes ..... 55
II.3.5. Autres mesures ..... 56
II.3.5.a. Température ..... 56
II.3.5.b. Epaisseur des couches ..... 57
**CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA DECHARGE ..... 59**
III.1. INFLUENCE DU COUPLAGE ELECTRIQUE DE LA BOUCLE RF. ..... 60
III.1.1. Modèle électrique du circuit RF. ..... 60
III.1.1.a. Modèles des couplages inductif et capacitif. ..... 60
III.1.1.b. Limitation du couplage électrostatique. Détermination de la capacité de découplage. ..... 63
III.1.2 Couplage et potentiels électriques. ..... 64
III.1.2.a. Potentiel flottant $V_f$. ..... 64
III.1.2.b. Tension d'autopolarisation $V_a$ de la boucle. ..... 67
III.1.3. Couplage et émission optique du plasma ..... 69
III.1.4. Bilan sur le découplage de l'antenne RF ..... 72
III.2. MESURES PAR SONDE DE LANGMUIR ..... 73
III.2.1. Les potentiels plasma $V_p$ et flottant $V_f$. ..... 74
III.2.2. Les espèces chargées. Densités et énergies ..... 76
III.2.2.a. Densités $n_e$ et $n_i$ ..... 76
III.2.2.b. Température électronique $kT_e$ et fonction de distribution en énergie des électrons ..... 77
III.2.3. Bilan sur les mesures de sonde électrostatique ..... 81
III.3 DIAGNOSTICS OPTIQUES ..... 82
III.3.1. Spectroscopie d'absorption résonante ..... 82
III.3.1.a Modèle de l'atome de cuivre et grandeurs spectroscopiques. ..... 82
III.3.1.b Mesures d'absorption. ..... 83
III.3.2. Spectroscopie d'émission optique. ..... 88
III.3.3. Conclusion sur les diagnostics optiques ..... 96
III.4. CONCLUSION SUR L'ETUDE DE LA DECHARGE IPVD ..... 98
**CHAPITRE 4 : CARACTERISATIONS MATERIAUX ..... 101**
IV.1. PROPRIETES ELECTRIQUES ..... 102
IV.1.1. Conditions d'élaboration ..... 102
IV.1.2. Résistivité des films ..... 102
IV.1.2.a Boucle RF reliée à la masse ..... 102
IV.1.2.b. Boucle RF découplée ..... 104
IV.1.3. Influence de l'épaisseur sur la résistivité des films ..... 106
IV.1.4. Interaction plasma surface – aspect thermique ..... 107
IV.1.5. Discussion ..... 108
IV.2. ANALYSES DRX ..... 110
IV.2.1. Conditions d'élaboration ..... 110
IV.2.2. Cristallinité des films et orientation préférentielle ..... 111
IV.2.3. Taille des cristallites ..... 114
IV.2.3.a. Méthode de Scherrer ..... 114
IV.2.3.b. Méthode de Warren Averbach ..... 116
IV.2.4. Corrélation microstructure – Propriétés macroscopiques ..... 117
IV.2.5. Discussion ..... 118
IV.3. ADHERENCE DES FILMS. ..... 119
IV.3.1. Préparation des substrats ..... 120
IV.3.2. Prétraitement des substrats ..... 121
IV.3.2.a. Pré-traitement à l'argon ..... 121

IV.3.2.b. Adhérence et épaisseur. 121
IV.4. ANALYSE DE L'INTERFACE SUBSTRAT – FILM PAR XPS 124
IV.4.1. Analyse du PPS brut. 124
IV.4.1.a. Données fournisseur et composition par analyse microsonde. 124
IV.4.1.b. Analyses XPS du PPS. 126
IV.4.2. Analyse des échantillons prétraités 130
IV.4.2.a Conditions de traitement. 130
IV.4.2.b. Analyses XPS 130
IV.4.3. Influences des prétraitements 132
IV.4.3.a. Le carbone, le soufre et le silicium 132
IV.4.3.b. Le cuivre. 134
IV.4.3.c. L'oxygène. 135
IV.4.3.d. L'azote. 136
IV.4.3.e. Le chlore. 137
IV.4.3.f. Quantification des espèces. 137
**CHAPITRE 5 : TRANSFERT INDUSTRIEL 141**
V.1. OBJECTIF CONNECTEURS 3D 142
V.1.1. Conditions expérimentales. 142
V.1.2. Conformité des dépôts. 144
V.1.3. Performances électriques des connecteurs 145
V.2. COUCHE DE FINITION 147
V.3. TRANSFERT INDUSTRIEL. 152
V.3.1. Prototype de test de la configuration des boucles 152
V.3.1.a. Le réacteur de démonstration Alliance concept. 152
V.3.1.b. Programme prévisionnel des expériences à mener sur la machine de location d'Alliance Concept. 154
V.3.2. Définition du réacteur pilote. 155
V.3.3. Estimation du coût des pièces. 158
V.4. DISCUSSION SUR LA TRANSPOSITION INDUSTRIELLE DU PROCEDE. 159
**CONCLUSION GENERALE 163**
**ANNEXE 167**
**BIBLIOGRAPHIE 177**

# AVANT PROPOS

Le travail de thèse présenté ici a pour cadre un projet industriel relatif au dépôt de cuivre sur polymère pour la réalisation de connecteurs pour l'aéronautique. Il a été effectué pour la Société Radiall dont une part de l'activité relève du domaine de la connectique. La Société Radiall avait sollicité le Centre de Ressources Technologiques Plasma-Laser (CRT-PL) d'Orléans, dont la vocation était d'intervenir à l'interface entre industriels et laboratoires de recherche dans le domaine des technologies plasma et laser, pour étudier la faisabilité du passage aux technologies 'voie sèche' utilisant les plasmas en remplacement des techniques 'voie humide' pour la réalisation de connecteurs.

Le projet baptisé 'DEPOPLASMA' a été défini entre trois partenaires : la Société Radiall et plus spécifiquement son centre de Château-Renault (Eure et Loire), le CRT-PL qui a coordonné le projet et le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP) d'Orsay choisi en raison de ses compétences et son savoir-faire dans le domaine des dépôts de couches minces par plasma qui, pour l'essentiel, a conduit les travaux. Un consortium a été créé entre les trois partenaires pour la réalisation de ce projet.

Après définition du cahier des charges par la Société Radiall concernant les contraintes et les performances attendues pour les connecteurs, un expert a été chargé de la définition du projet scientifique et technique, des techniques plasma à mettre en œuvre et de ses différentes étapes chargé de conduire les travaux au niveau recherche. Cette définition détaillée des étapes, l'évaluation des difficultés prévisibles ainsi que les alternatives, le calendrier des travaux et ses différentes étapes et le budget nécessaire à la conduite du projet ont été validés par le Consortium. Le projet a été soutenu financièrement par OSEO-ANVAR et l'ANRT (Association Nationale pour la Recherche et la Technologie) qui a assuré le financement de cette thèse.

Une partie importante du projet a été conduite, dans une concertation et une collaboration permanentes et positives entre les partenaires jusqu'à la définition d'un pilote industriel. Cependant, suite au dépôt de bilan du CRT-PL indépendamment du présent projet ; celui-ci a été interrompu alors que la définition d'un pilote était pratiquement achevée en concertation avec un équipementier.

Ce manuscrit présente donc les résultats obtenus dans le cadre du consortium avant sa dissolution ainsi qu'une partie à caractère fondamental, essentiellement relative aux analyses des couches et du plasma, qui a été effectuée postérieurement.

# INTRODUCTION GENERALE

De nombreuses applications industrielles requièrent la modification des propriétés de surfaces de matériaux. A cet effet, il est commun de déposer des couches minces permettant d'assurer la fonction souhaitée ; ainsi il est possible de déposer un revêtement dur à la surface d'outils de coupes pour en limiter l'usure ou un film anti-reflet sur un verre de lunette pour améliorer le confort de vision. Parmi les procédés développés et implantés dans l'industrie pour le dépôt de couches minces, peuvent principalement être évoqués les bains chimiques ou électrolytiques, la CVD (Chemical Vapour Deposition) ou les procédés de pulvérisation cathodique. En raison d'une juridiction de plus en plus contraignante sur l'utilisation de produits chimiques et du traitement des effluents, les procédés de dépôt par voie humide (chimique ou électrolytique) tendent peu à peu à être abandonnés par les industriels. De plus, les revêtements obtenus avec cette technique peuvent présenter une certaine inhomogénéité et des étapes annexes sont souhaitables afin d'améliorer l'adhérence et la qualité des couches (sablage, recuits…). Les procédés CVD présentent le principal inconvénient de devoir fonctionner à haute température pour être efficace ce qui exclut la possibilité de réaliser des dépôts sur des substrats sensibles thermiquement tels que les polymères.

La pulvérisation cathodique magnétron consiste à déposer sur des substrats une vapeur provenant de la pulvérisation d'une cible solide par les ions d'un plasma généré à sa surface. Ce procédé, qui fonctionne à basse température (<400°K), permet de réaliser des dépôts sur des pièces sensibles thermiquement. Néanmoins, cette technique se limite au dépôt sur des surfaces simples dans la mesure où le flux de vapeur pulvérisée est directionnel. Des améliorations ont été apportées à ce procédé depuis les années 90 afin de disposer d'un certain contrôle sur la matière à déposer. Ces améliorations consistent à ioniser les atomes pulvérisés afin de pouvoir modifier leurs trajectoires et énergies. En effet, une des propriétés des plasmas réside dans l'établissement de gaines électrostatiques entre le milieu plasma et les parois qui le baigne. Le champ électrique présent au niveau de ces gaines infléchi la trajectoire des particules chargées et les accélère. Pour réaliser l'ionisation des atomes pulvérisés, un plasma additionnel peut être généré entre le magnétron et le substrat, on parle alors d'IPVD (Ionized Physical Vapour Deposition). Plusieurs sources peuvent être utilisées pour créer le plasma additionnel comme l'emploi d'antennes µ-onde ou d'une boucle alimentée en Radio-Fréquence (RF-IPVD). Cette ionisation peut également être réalisée simultanément à la pulvérisation en appliquant un signal pulsé de haute puissance sur la cathode comme le propose une récente technique que l'on retrouve sous deux appellations : Hipims (High Power Impulse Magnetron Sputtering) ou HPPMS (High Power Pulsed Magnetron Sputtering).

L'objectif du travail présenté ici consiste en l'étude d'un procédé IPVD comme alternative potentielle au dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymères de formes complexes pour des applications de connectiques. Les verrous technologiques inhérents à cette étude sont multiples. Nous nous sommes particulièrement intéressé d'une part à l'adhérence métal/polymère qui, malgré le grand nombre d'études menées sur le sujet, n'est

actuellement pas maîtrisée. Nous avons également porté notre attention sur le contrôle de la conformité des films déposée sur des substrats de formes complexe. Enfin, le procédé IPVD, bien que vieux d'une quinzaine d'années a été peu étudié. Nous avons porté une attention particulière à son étude pour faciliter son contrôle et son utilisation. Le document se subdivise en cinq chapitres.

Le premier chapitre expose tout d'abord la problématique à laquelle est confronté l'industriel, mentionne les contraintes à respecter pour la réalisation des connecteurs et le cadre dans lequel s'est déroulé ce projet. Il y est également rappelé les conclusions d'une expertise réalisée préalablement au dépôt du projet afin de justifier le choix du procédé RF-IPVD retenu. Suite à cela, nous évoquerons les notions de physique relatives à ce procédé en présentant l'interaction plasma surface qui conduit à la pulvérisation et les phénomènes de transport de matière et d'ionisation de la vapeur par le plasma additionnel. La fin de ce chapitre est quant à elle orientée vers la physique des matériaux. Il y est présenté les mécanismes régissant la croissance de couches minces, les phénomènes intervenant dans leur adhérence et ceux concernant leur résistivité.

Le second chapitre revêt un caractère technique. Il y est tout d'abord exposé en détail le réacteur utilisé au cours de cette étude. Nous abordons ensuite les différentes techniques de diagnostic du plasma en rappelant le matériel à notre disposition et la théorie associée à chacune d'elles. Ainsi, nous présenterons les sondes de Langmuir qui sont utilisées pour l'étude des particules chargées du plasma (notamment les électrons), puis les techniques de spectroscopie d'émission optique d'une part et d'absorption résonnante d'autre part, techniques concernant les particules lourdes neutres ou ionisées. Le second volet de ce chapitre concerne la caractérisation des couches minces pour laquelle nous avons réalisé des analyses de composition de surface par XPS et de cristallographie par DRX. Les tests d'adhérence par griffure (ISO 2409) ainsi que les mesures de résistivité (4 pointes) des films y sont également détaillés.

Le troisième chapitre concerne l'étude du procédé IPVD. Il débute par un court rappel des modes de couplages de puissance (capacitif et inductif) du plasma généré par une boucle RF. Nous y présenterons la meilleure configuration de la ligne de transmission RF permettant de limiter les pertes de puissance, ce qui comme nous le verrons nécessite de découpler la boucle de la masse via une capacité de blocage. Des mesures électriques et des analyses optiques seront réalisées pour les deux configurations afin de vérifier expérimentalement l'efficacité de la capacité. La seconde partie du chapitre est consacrée à l'étude détaillée du procédé IPVD pour une configuration de réacteur fixée (présence de la capacité de blocage). Une analyse du plasma secondaire est tout d'abord réalisée par sonde de Langmuir qui a permis de déterminer les potentiels flottant et plasma, les densités ionique et électronique, la température électronique ainsi que les fonctions de distribution en énergie des électrons. Nous présenterons ensuite les résultats d'une campagne de spectroscopie d'absorption résonante menée initialement pour estimer le taux d'ionisation de la vapeur de cuivre. Nous discuterons des limites de cette technique et des précautions à prendre pour interpréter correctement les informations qu'elle fournit. Enfin, ce chapitre se terminera par une étude de spectroscopie d'émission à l'issue de laquelle certains mécanismes de peuplement des états excités du cuivre seront mis en avant.

Le quatrième chapitre est orienté vers l'étude des couches minces de cuivre. Dans un premier temps, nous verrons de quelle manière les paramètres de dépôt influencent les propriétés des films et notamment leur résistivité. Nous présenterons également les résultats d'une campagne

d'analyse par DRX qui a permis de relier d'une part les paramètres de dépôt à la structure cristalline des couches et d'autre part la structure cristalline des films à leur résistivité. Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'adhérence des couches de cuivre sur les substrats polymères. Nous présenterons les traitements du substrat qui permettent d'améliorer l'adhérence et de satisfaire sur ce point les contraintes imposées par le cahier des charges. Nous montrerons ensuite les analyses de composition de surface, menées par XPS, de substrats traités avec différents gaz et qui n'induisent pas la même adhérence des films sur ceux-ci.

Le dernier chapitre est dédié aux aspects industriels du projet Depoplasma. Après avoir montré, dans les chapitres précédents, la pertinence technique du procédé IPVD pour l'application visée (adhérence des couches et résistivité maîtrisées), nous présenterons ici les essais de métallisation de boîtiers de connecteurs complets. Les épaisseurs de couches nécessaires pour parvenir aux performances électriques souhaitées en seront déduites, une estimation des coûts de production sera également présentée. Enfin, après avoir présenté quelques essais de dépôt d'une couche de finition en TiN sur un empilement film de cuivre-substrat polymère, nous évoquerons les échanges avec les fabricants de réacteurs qui nous ont permis de définir, dans les grandes lignes, un prototype industriel, certains points restant à éclaircir.

# Chapitre 1 : OBJECTIFS INDUSTRIELS ET ETAT DE L'ART

# I.1. Problématique Industrielle

Parmi les divers champs d'activité de la société Radiall, la confection de connecteurs haut de gamme, principalement destinés à l'industrie aéronautique civile et militaire, tient une place importante. L'optimisation des performances des avions passant par la réduction du poids des appareils, une mutation s'est opérée dans la conception des connecteurs, passant de boîtiers en métal massifs vers des pièces en polymère dont les fonctions électriques sont assurées par un revêtement métallique mince en surface. Ces fonctions doivent notamment permettre:

- le blindage électromagnétique (intégrité du signal)
- la conduction électrique (résistance de contact faible entre connecteurs)
- le transport de courants intenses (tenue aux coups de foudre)

Les connecteurs sont actuellement réalisés par 'voie humide' chimique et/ou électrolytique. Or, plusieurs raisons techniques et juridiques, telles que les nouvelles normes environnementales sur les effluents chimiques, ont poussé l'industriel à envisager de nouveaux procédés d'élaboration de ces pièces, la voie sèche étant privilégiée.

## I.1.1. Critères techniques.

Lors de sa mise en place, ce projet avait pour but de déterminer un procédé de dépôt alternatif à celui actuellement utilisé par l'industriel pour la confection de connecteurs. Bien évidemment, les caractéristiques des produits finis devaient être modifiées le moins possible afin que le client puisse utiliser sans précautions particulières les « anciens » et « nouveaux » connecteurs. Ainsi, plusieurs critères techniques ont été pris en compte.

Le procédé de dépôt doit être compatible avec les limites de tenue en température du substrat. Le polymère utilisé est un thermoplastique (PPS Ryton R-4XT) obtenu par moulage. Il présente une température de fusion de 316°C, toutefois l'exposition à des températures supérieures à 200-220°C entraîne des modifications de cotes (retrait) et doit par conséquent être évitée.

Les revêtements déposés sur le polymère doivent présenter une bonne résistivité de sorte que la résistance des connecteurs accouplées satisfassent aux sanctions clients. Les résistances linéaires $R_l$ et de contact $R_C$ sont spécifiées au chapitre 5.

La conformité des films métalliques doit être suffisante afin de respecter les tolérances mécaniques dans les emboîtements entre pièces et ainsi limiter les résistances de contact. Ces singularités géométriques (recoins, trous…) ont une taille caractéristique de l'ordre du millimètre.

Les couches déposées doivent présenter une bonne adhérence vis à vis du substrat et valider la norme ISO 2409 définie par un test d'arrachage du revêtement.

Les propriétés mécaniques et tribologiques doivent assurer de faibles frottements et une grande résistance à l'usure. Le recours à une couche de finition est envisagé, celle-ci ayant également pour but d'éviter la corrosion des dépôts.

La vitesse de dépôt doit être suffisamment élevée afin que le procédé alternatif soit économiquement rentable.

Enfin, le procédé doit respecter des normes environnementales, en cours ou prévisibles, relatives notamment à l'interdiction de métaux tels que Pb, Cd, Cr,… dont certains, Cd, Cr, sont encore en usage soit sous forme métallique, soit sous forme de composés. Il faut y ajouter, pour les procédés 'voie sèche' que nous envisageons d'employer, qu'il est préférable d'éviter l'utilisation et la formation de gaz néfastes pour l'environnement (halogénés notamment en raison de leur influence sur la couche d'ozone).

## I.1.2. Techniques de dépôt par 'voie physique' et comparaisons

Les techniques possibles de dépôts par 'voie physique' ont été analysées en vue de leur utilisation pour un dépôt métallique d'une épaisseur d'environ 15 µm ayant une bonne adhérence sur le PPS et ayant les propriétés électriques requises. Dans un premier temps, nous n'avons exclu aucun procédé permettant de déposer des films métalliques sur une matrice polymère mis à part les procédés d'épitaxie [1] dont l'utilisation pour l'application présente paraissait irréaliste. Les principales techniques sont répertoriées dans le Tableau 1-1.

| **Techniques** | **Avantages** | **Inconvénients** |
|---|---|---|
| **Evaporation[2, 3]:**<br>thermique (chauffage joule, chauffage inductif) sous vide<br>par faisceau d'électrons<br>faisceau d'ions, …<br>Evaporation assistée par faisceau d'ions (IBAD)<br>Ion plating (Evaporation assistée par décharge au voisinage de la cible) | Vitesse de dépôt élevée<br>Amélioration de la qualité des couches,<br>Possibilité de formation de composés | Dépôt en vue directe de la source : effets d'ombrage.<br>Dépôts de qualité aléatoire (structure colonnaire…)<br>Dépôt en 'vue directe'. |
| **CVD (Chemical Vapour Deposition)**<br>MO-CVD (MetalOrganic)<br>Thermique (four)<br>PECVD/PACVD (plasma Enhanced/Assisted CVD),<br>PECVD à pression atmosphérique (DBD…) | Vitesse de dépôt élevée<br>Process possible à des pressions intermédiaires (de ≈ qq Pa à la pression atmosphérique)<br>Utilisation des écoulements pour dépôts en 'creux' | Qualité aléatoire des couches (densité réduite, porosité,…)<br>Gestion des effluents souvent toxiques<br>Inhomogénéité des couches, état de surfaces |
| **Arcs :**<br>arcs sous vide<br>arc filtré[4, 5]<br>arc transféré sous atmosphère contrôlée<br>cathodes creuses[6] | Vitesse de dépôt élevée, dépôt de bonne qualité<br>Elimination des gouttelettes<br>Vitesse de dépôt très élevée homogènes si précurseur gazeux<br>Homogénéité, possibilité de composés | Non uniformité des films limitée par la projection de gouttes<br>Vitesse de dépôt plus faible,<br>Dépôts peu homogènes : impact de gouttes liquides, température élevée du substrat<br>Température élevée du substrat, extension grandes surfaces difficile. |
| **Pulvérisation cathodique**:<br>décharges diodes, triodes<br>magnétron classique (équilibré ou non)[7]<br>IPVD magnétron **assisté** [8, 9] par RF/µondes/grille polarisée<br>IPVD magnétron **pulsé** haute puissance [10-12] | Simplicité, possibilité de contrôle (triodes)<br>Vitesse de dépôt: ≈ qq µm/h<br>Mise en œuvre aisée,<br>Possibilité de travailler en réactif<br>Dépôt sur surfaces complexes (3D)<br>Idem + ionisation forte, densité des films | Faible vitesse de dépôt<br>Vue directe : effet d'ombrage<br>Nécessité de rotation du substrat pour dépôt homogène<br>Contrôle moins aisée, couplage de la décharge additionnelle, présence d'impuretés<br>Idem + moindre 'industrialisation |
| Electrostatic spray assisted PVD[13] | Vitesse de dépôt potentiellement | Procédé au stade d'études en |

| | | |
|---|---|---|
| | élevée | laboratoire |
| **PLD ( ablation laser)[14]**<br>sous vide<br><br>sous atmosphère contrôlée | Qualité et pureté des dépôts<br><br>Possibilité de former des composés | Intérêt industriel douteux pour l'application concernée |
| **Atmospheric plasma spraying** (microtorches) | Vitesse de dépôt très élevée | Inhomogénéité des dépôts<br>Chauffage important du substrat |

**Tableau 1-1: Techniques de dépôts de revêtements métalliques ou conducteurs par voie sèche.**

Les **techniques d'évaporation**, fonctionnent en général sous vide de manière à faciliter le transport de matière depuis la source vers le substrat. L'émission de vapeur à partir d'un solide ou d'un liquide placé dans un creuset est produite de différentes manières : par effet Joule, induction électromagnétique, bombardement électronique, bombardement ionique,… La vapeur émise sous forme de gaz neutre est transportée de manière balistique jusqu'au substrat. Ces techniques d'usage relativement simples sont par conséquent inadaptées car ne fonctionnant qu'en visée directe, elles ne permettront pas d'obtenir des dépôts conformes sur les parties internes des connecteurs. Dans la pratique, et pour les dépôts sur des surfaces 3D ayant un rapport d'aspect relativement important (> 1), il y a intérêt à utiliser des techniques plasma qui présentent deux principaux avantages.

Tout d'abord, un plasma forme naturellement, en présence d'une surface (conductrice ou isolante), une gaine électrostatique qui va permettre d'accélérer les ions du plasma vers la surface. S'il s'agit d'éléments constituant le film en croissance, ils vont se déposer avec une énergie importante (plusieurs eV) permettant une bonne mobilité atomique à la surface et une meilleure qualité de la couche. Les ions du gaz porteur contribueront aussi à l'apport d'énergie et, dans le cas d'ions de gaz réactif, à la formation d'un composé à la surface. Le contrôle de l'énergie des ions peut être assuré par une polarisation électrique du substrat, DC dans le cas de surface conductrice, et Radio-Fréquence si la surface est isolante.

Ensuite, le champ électrique associé à la gaine est perpendiculaire à la surface du substrat, les ions vont alors être extraits du plasma perpendiculairement à la surface permettant un dépôt sur des surfaces complexes.

Les techniques de **dépôt par arcs** ont l'avantage de permettre des vitesses de dépôt très élevées et de fonctionner avec un plasma comme vecteur de matière mais présentent des inconvénients importants qui sont fonction :

- des régimes utilisés (arc dans le vide ou en atmosphère gazeuse contrôlée),
- du type d'injection du matériau métallique (vaporisation au niveau du spot cathodique, injection de précurseur gazeux, liquide ou poudreux dans le jet de plasma).

Ses principaux inconvénients consistent en un échauffement important du substrat, une adhésion des couches peu probable, une conformité qui n'est pas aisée à obtenir.

Parmi les techniques fonctionnant avec une pression de gaz permettant d'avoir suffisamment de collisions avec la surface du polymère sur une longueur inférieure à celle des motifs, les techniques **CVD thermiques** peuvent difficilement être utilisées en raison de la mauvaise qualité des dépôts (faible densité et porosité, propriétés électriques insuffisantes, …) en l'absence de chauffage important du substrat, ce qui est exclu par le polymère support utilisé ici.

Les techniques de **pulvérisation cathodique magnétron** sont utilisées très largement depuis le début des années 80 pour le dépôt de couches minces. Un plasma est formé au voisinage de la cathode dans une région où les électrons sont confinés par un champ magnétique le plus possible parallèle à la cible (cathode) permettant ainsi d'accroître l'ionisation. L'intérêt réside dans la pression basse de fonctionnement qui permet un transfert efficace du matériau pulvérisé sous forme de vapeur (essentiellement électriquement neutre) vers un substrat en limitant les collisions avec le gaz. Ces techniques ont évolué au cours de ces quinze dernières années par l'adjonction d'un second plasma qui 'assiste' la décharge magnétron primaire pour produire l'ionisation partielle de la vapeur permettant, entre autre, de donner plus d'énergie aux espèces arrivant sur le substrat et de guider les ions. On parle d'IPVD (Ionized Physical Vapour Deposition) et on utilise souvent un second plasma créé par excitation RF (RF-IPVD). Une technique plus récente dénommée High Power Impulse Magnetron Sputtering (Hipims) porte sur l'utilisation d'un régime pulsé à très forte puissance impulsionnelle qui s'avère très efficace pour l'ionisation de la vapeur mais qui est encore largement à explorer pour ses applications. En raison de la grande énergie des ions pulvérisés, ces techniques pulsées semblent engendrer de fortes contraintes dans les films.

Compte tenu des diverses raisons exposées précédemment, le choix de la technique s'est orienté vers le procédé IPVD.

### I.1.3. Adhésion et pré-traitement

Parmi les objectifs fixés dans le cahier des charges, l'adhérence des films de cuivre sur leur substrats en polymère est un point clé. Afin de l'améliorer, une préparation de surface des substrats avant dépôt est requise. L'ensemble de la littérature montre l'intérêt qu'il y a à effectuer, préalablement aux dépôts métalliques, un traitement de la surface à recouvrir soit par décapage ionique par des ions argon, soit à exposer la surface à un plasma d'argon pur, d'oxygène, d'azote ou de mélange $Ar/O_2$ ou $Ar/N_2$. Le premier intérêt de ce pré-traitement est de nettoyer la surface de polymère des traces diverses provenant des procédés préalables ou de manipulations. En outre, les effets de ce pré-traitement se traduisent généralement par la gravure et/ou la pulvérisation de la surface par les espèces du plasma et, en présence d'un gaz réactif, la formation de composés (oxydes ou nitrures).

Le type de traitement Ar seul, $Ar/O_2$ ou $Ar/N_2$ était à tester en fonction du couple polymère/métal déposé. Ces composés permettent soit une simple pulvérisation soit également la formation d'un oxyde d'interface en présence des atomes métalliques apportés par le dépôt ultérieur, soit celle d'un nitrure bloquant l'interdiffusion entre la surface prétraitée et le film ultérieurement déposé. La gravure/pulvérisation peut aussi contribuer à l'augmentation de la rugosité de la surface et ainsi à l'amélioration mécanique de l'accrochage de la couche sur le substrat.

Quelle que soit la nature des gaz à employer pour le traitement des substrats par plasma, l'avantage d'un réacteur IPVD est de pouvoir générer un plasma ICP (Inductively Coupled Plasma) de traitement en ne faisant fonctionner que la boucle RF, ce qui permet d'éviter la remise à l'air des échantillons entre les phases de traitement et de dépôt.

### I.1.4 Conduite du projet

Après l'analyse du cahier des charges de la Société Radiall, tant pour la conformité des couches que pour leur adhérence, des impératifs de continuité dans la production, de l'analyse des techniques 'voie sèche' disponibles actuellement et de la compétence du laboratoire dans ce domaine, le choix des procédés de Pulvérisation Cathodique Magnétron avec Ionisation de la Vapeur (IPVD) nous a semblé le plus pertinent. Les films devant être peu résistif, il a été choisi de déposer du cuivre qui allie une conductivité élevée à un fort taux de pulvérisation. Compte tenu des incertitudes relatives aux aspects économiques et aux travaux de recherche et développement à effectuer, deux voies ont été envisagées dans le développement des procédés :

- Une voie mixte où les techniques plasma devait être utilisées pour le prétraitement du polymère et le dépôt d'une couche « d'accroche » d'épaisseur de l'ordre du µm. Le dépôt du corps de la couche est ensuite effectué avec la technique électrolytique habituelle. Une couche de finition ayant les propriétés requises en terme de résistance à l'usure, à la corrosion et de coefficient de friction, pourrait être réalisée par plasma IPVD.
- Une voie plasma pour l'intégralité des dépôts. Cette voie supposait une étude préalable de faisabilité technique et économique notamment en terme de temps de dépôt pour des couches d'environ 15 µm d'épaisseur.

Afin de mener à bien les objectifs fixés à l'origine de ce projet, un planning en trois étapes a initialement été défini.

La première concerne le prétraitement du polymère et le dépôt de la couche « d'accroche ». Cette étude devait être effectuée en laboratoire dans des conditions expérimentales bien maîtrisées. Les essais devaient être menés sur substrats plans et les surfaces de polymères traités caractérisées du point de vue morphologique et chimique. Nous avons choisi d'effectuer les prétraitements dans le même réacteur que celui servant au dépôt de la couche d'accroche afin d'éviter la remise à l'air des pièces. En outre, pour ce prétraitement, nous avons choisi de tirer profit de la présence de la boucle RF, fonctionnant seule, et installée dans le réacteur IPVD. Nous recommandions que le dépôt de matériau métallique soit fait initialement par la technique IPVD magnétron assistée RF. S'il s'avérait que l'ionisation perturbe par trop la surface du polymère en raison de l'énergie des ions et d'un chauffage excessif du polymère, une phase initiale de PVD magnétron classique pouvait être utilisée sur une durée limitée (1 à 10 s typiquement) avant de basculer en IPVD-RF. A l'opposé, le démarrage du dépôt directement en IPVD pouvait permettre d'implanter des atomes de cuivre dans le polymère ou de créer une couche d'interface favorable à l'adhésion.

La seconde étape concerne le dépôt d'une couche d'accroche sur une structure 3D. A partir des conclusions tirées de la première étape, les performances pour le dépôt sur des structures 3D devaient être évaluées. Une structure type, représentative de l'ensemble des connecteurs définie par Radiall, devait permettre d'apprécier les performances des techniques IPVD, en terme, notamment, de vitesses de dépôt, de conformité et d'homogénéité. Dans un premier temps, des dépôts d'une épaisseur de l'ordre de 1 µm étaient visés.

Les conditions de fonctionnement nominal pour les dépôts en 3D seront alors ajustées par rapport à celles déduites de la première étape. Les vitesses de dépôt seraient à priori moindres sur les parties qui ne seront pas en vue directe du plasma. Dans la mesure où le réacteur du

LPGP ne dispose que d'un porte échantillon fixe, il était envisagé de mener certains essais sur une plate-forme plus « adaptée », celle du CEDP de Dreux, comme proposé par le CRT-Plasma laser.

La dernière étape était destinée à métalliser des connecteurs complets et définir un prototype de réacteur industriel. Au cours de cette étape, le choix entre la voie mixte et « tout plasma » devait être entériné. Ce choix devait prendre en compte d'une part l'aspect technique (sanctions électriques et adhérence) et d'autre part les durées de dépôt et les coûts estimés de production. Il était recommandé, en fonction des résultats obtenus dans la seconde étape, d'évaluer la faisabilité de cette voie qui serait préférable à la seconde, à la fois en qualité électrique des matériaux et eu égard au respect des contraintes environnementales. Un cahier des charges pouvait alors être établi concernant la conception d'un prototype de réacteur destiné à la production industrielle.

La réussite du projet passait en grande partie par l'optimisation du procédé IPVD, facilitée par la connaissance d'un certain nombre de notions de physique des plasmas. Nous les présentons dans la partie qui suit.

## I.2. Les procédés de pulvérisation cathodique magnétron PVD et IPVD

Le plasma est souvent qualifié comme étant le quatrième état de la matière. Il représente dans l'univers 99% de la matière visible (étoiles, nébuleuses). C'est un état gazeux partiellement ou totalement ionisé. Sur terre, on le trouve naturellement sous la forme de flamme ou de foudre. Un milieu plasma peut également être généré artificiellement par l'homme avec à la clé de nombreuses applications énergétiques, médicales ou d'élaboration de matériaux. Les divers types de plasmas sont répartis en fonction de l'énergie et de la densité des électrons les constituants ce qui est illustré en Figure 1.1.

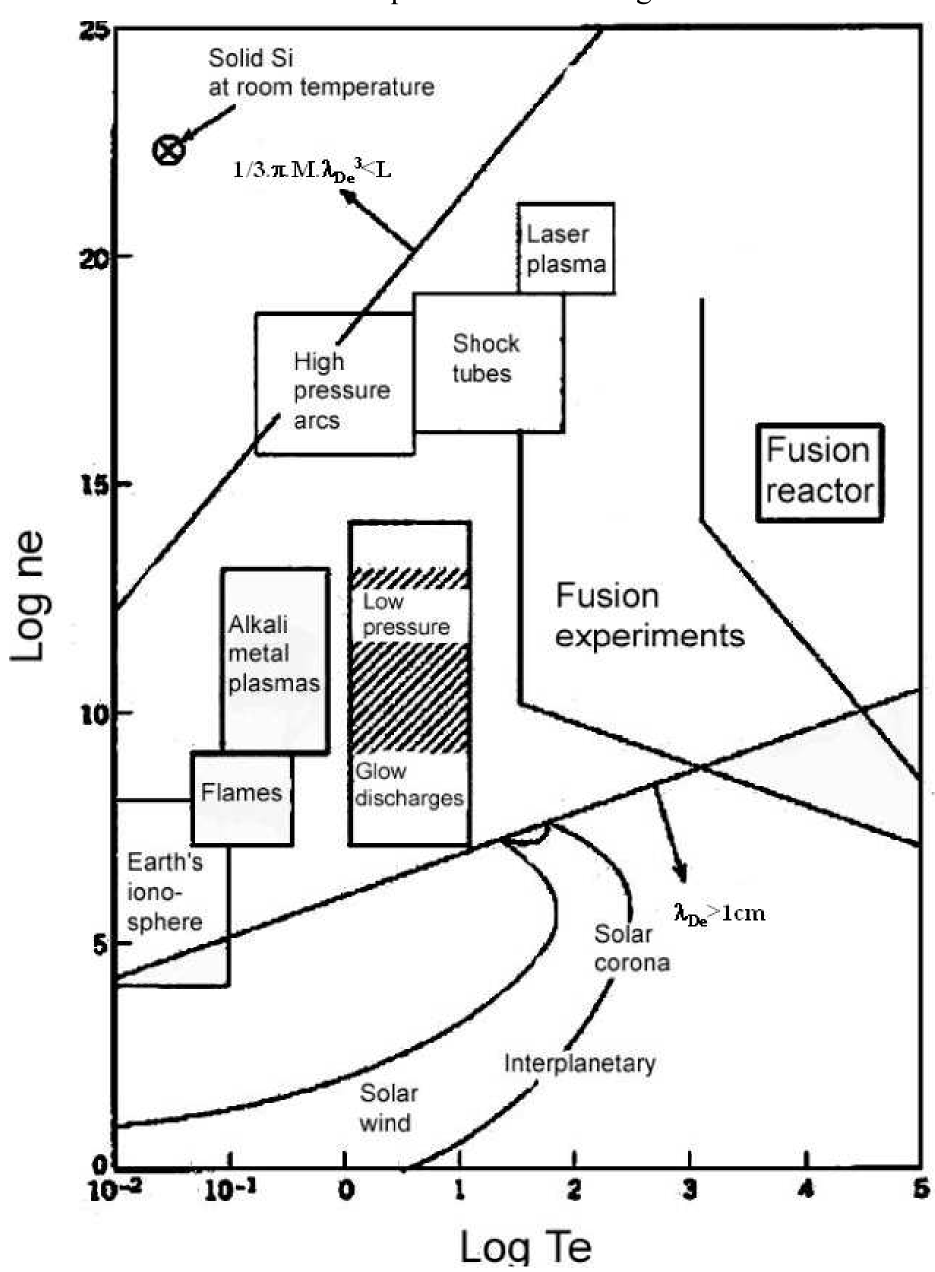



**Figure 1.1: Répartition des plasmas en fonction de leur densité électronique $n_e$ et de leur température électronique $T_e$.**

Les plasmas peuvent être répartis suivant deux catégories, les plasmas chauds et les plasmas froids. Les premiers correspondent à un milieu à l'équilibre thermodynamique. Ici, les électrons présentent une température identique à celle des ions ; c'est le cas du cœur des étoiles ou des plasmas de fusion obtenus dans les tokamaks (ITER). Ces plasmas sont généralement fortement ionisés.

La seconde catégorie, celle concernant directement cette étude, constitue un milieu hors équilibre thermodynamique caractérisé par une différence de température conséquente entre les ions du plasma (500 à 1000k) et les électrons ($10^4$ à $10^6$ k). Dans l'industrie, les plasmas froids sont notamment employés à des fins de traitement de surface. Il est effectivement possible, grâce aux particules énergétiques (ions) ou aux particules neutres réactives, d'induire des modifications de surface afin d'en changer les propriétés comme par exemple modifier la mouillabilité d'un matériaux, augmenter sa dureté ou rendre une surface isolante conductrice. A ces fins, de nombreux procédés ont été développés, et parmi eux le procédé de pulvérisation cathodique magnétron.

Les phénomènes intervenant avec ce procédé vont maintenant être décrit en allant de la pulvérisation de la cible vers le dépôt de matière sur le substrat. Ainsi, nous présenterons l'origine historique des procédés de pulvérisation, et nous intéresserons aux grandeurs caractéristiques de ces systèmes tels que le coefficient de pulvérisation, l'énergie et la distribution angulaire des particules pulvérisées. Seront également évoqués les différents régimes de transport (balistique et diffusif), le libre parcours moyen des particules et le phénomène de raréfaction du gaz. Enfin nous aborderons le concept de gaine électrostatique intervenant aux abords des surface baignant le plasma.

## I.2.1. Pulvérisation par plasma

Les phénomènes de pulvérisation cathodique résultent de l'interaction entre les ions issus du plasma et une surface polarisée négativement par rapport au plasma. Ils ont été observés et étudiés en premier lieu sur des systèmes diode. Deux électrodes sont montées en vis à vis et une tension continue est appliquée entre celles-ci ; un plasma se crée dans l'espace inter-électrodes. Les ions issus du plasma sont accélérés vers la surface de la cathode via le champ électrique local et induisent plusieurs phénomènes (Figure 1.2) lors de leur impact avec la surface. Tout d'abord, il y a émission d'électrons secondaires ce qui assure l'auto-entretien de la décharge. Ensuite, les ions du gaz incidents sont généralement neutralisés et réfléchis à la surface de la cathode. Enfin, l'énergie déposée par les ions lors de leur impact avec la surface se transmet dans le réseau cristallin et peuvent induire la pulvérisation de la cathode après une cascade de collision dans la phase solide.

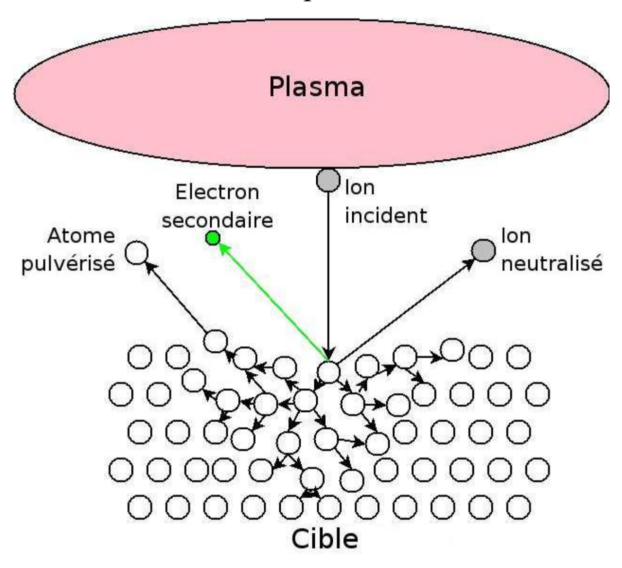



**Figure 1.2: Pulvérisation cathodique.**

Le système diode présente toutefois plusieurs inconvénients pour des applications de dépôt [7]. En effet, sa plage de pressions de fonctionnement se situe entre 5 et 150 Pa. Or, à ces pressions, la distance parcourue par des particules sans subir de collision (libre parcours moyen) est faible (<cm). Les atomes pulvérisés subissent des collisions avec le gaz si bien qu'une partie d'entre eux sont déviés hors de la zone de dépôt. Cela constitue d'une part une perte de matière pulvérisée et engendre d'autre part une chute de la vitesse de dépôt. Qui plus est, l'amorçage du plasma pour une distance inter-électrode de 10 cm requiert une tension de 10 kV, beaucoup plus élevée qu'à plus haute pression. Ce phénomène est illustré par la loi de Paschen en Figure 1.3.

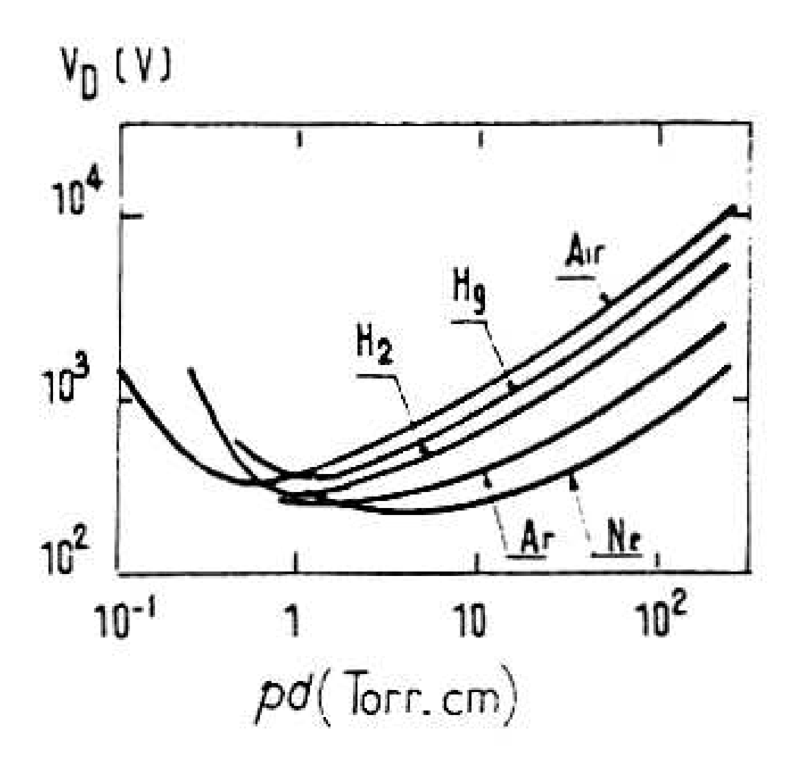



**Figure 1.3: Loi de Paschen pour différents gaz: Variation du potentiel disruptif $V_D$ en fonction de la distance inter-électrode réduite pd [15].**

Le système magnétron est apparu au cours des années 70 [16]. Des aimants sont montés à l'arrière de la cathode. Ceux-ci génèrent un champ magnétique qui piège les électrons au voisinage de cette électrode (Figure 1.4). Dans le système diode, les électrons se déplacent parallèlement au champ électrique $\vec{E}$. L'ajout du champ magnétique $\vec{B}$ modifie leur trajectoire, ils ont alors un mouvement en spirale correspondant à la fois à une rotation autour des lignes de champ magnétique (mouvement de Larmor) et à une vitesse de dérive parallèlement à $\vec{B}$ qui s'exprime comme suit :

$$\vec{V}_d = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{B^2} \qquad \textbf{Eq. 1-1}$$

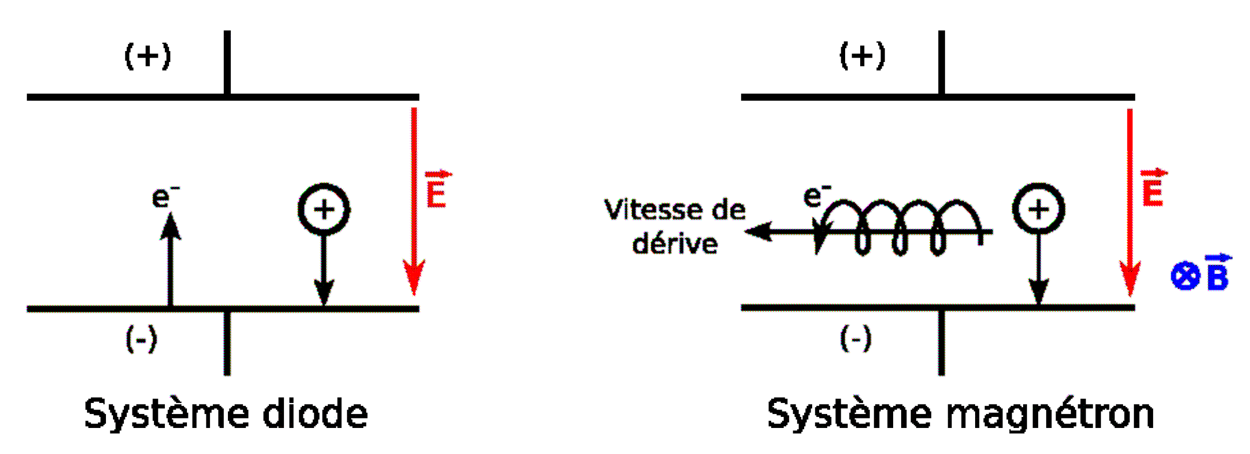



**Figure 1.4: Vue schématique des systèmes diode et magnétron.**

Les électrons secondaires, émis par l'impact d'ions sur la cathode voient leur temps de séjour au voisinage de celle-ci augmenté. Ainsi, leur probabilité de réaliser une collision ionisante avec un atome du gaz plasmagène croît. Il en résulte une augmentation de la densité du plasma, et par conséquent un plus grand nombre d'ions disponibles pour la pulvérisation. La pression de fonctionnement d'un tel système peut alors être abaissée jusqu'à typiquement 0,1 Pa afin de disposer ici d'un flux de matière plus directif qu'avec le système diode. En optimisant la production de paires électron-ion au voisinage de la cathode, le confinement magnétique présente également l'avantage de réduire la tension d'auto-entretien de la décharge, celle-ci étant typiquement de l'ordre de quelques centaines de volts.

## I.2.2. Physique de la décharge magnétron-PVD

### *I.2.2.a. Coefficient de pulvérisation*

La pulvérisation d'un matériau peut être vue comme la conséquence des actions collectives entre les particules du plasma et la surface. Elle dépend de plusieurs paramètres tels que la nature du gaz, celle du solide, la quantité d'ions et leur énergie. En pratique, le courant de décharge $I_d$ détermine le nombre moyen d'ions impactant la cathode tandis que la tension $V_d$ détermine leur énergie, $eV_d$ pour des ions monochargés et $neV_d$ pour des ions $n$ fois chargés.

Le coefficient de pulvérisation γ est défini comme étant le rapport entre le nombre de particules (atomes et ions) éjectées et le nombre de particules incidentes. Dans la mesure où les atomes incidents sont peu énergétiques, ils n'induisent pas de pulvérisation de la cathode (effet de seuil), $N_{incidentes}$ est considéré comme une quantité d'ions.

$$\gamma = \frac{N_{éjectées}}{N_{incidentes}} \qquad \textbf{Eq. 1-2}$$

Le coefficient de pulvérisation est optimum lorsque les masses des ions incidents et des atomes du solide sont comparables. Ainsi, pour une cible en cuivre ($M_{cu}$=63,5), les gaz rares les mieux adaptés sont l'argon ($M_{Ar}$=39,9) et le krypton ($M_{Kr}$=83,8). L'argon est généralement choisi en raison de sa concentration dans l'atmosphère et de son coût réduit.

En fonction de l'énergie des ions impactant la cible, plusieurs régimes peuvent être observés. Entre 0 et 30 eV, les ions qui atteignent la surface sont simplement réfléchis. Ils ne possèdent pas l'énergie suffisante pour rompre les liaisons du solide. Dans cette région, le coefficient de pulvérisation de la plupart des matériaux est négligeable.

La plage de fonctionnement idéale se situe entre typiquement 200 eV et 1 keV. Là, l'impact des ions induit principalement la pulvérisation de la cible. Toutefois, seuls les atomes situés proches de la zone d'impact sont sujets à la pulvérisation. Les atomes émis sont répartis en deux catégories. Une première représentant 90% des atomes éjectés qui transitent en régime balistique et disposent d'une énergie comparable à celle des ions incidents. Une seconde (les 10% restants) présentent une énergie faible (agitation thermique) [17, 18]. Pour cette gamme d'énergie, les séquences de collisions sont difficiles à prédire. Il existe néanmoins plusieurs codes permettant de déterminer le coefficient de pulvérisation comme le logiciel SRIM [19].

Pour des énergies supérieures au keV, les ions incidents induisent lors de leur impact des cascades de collisions denses dans le volume de la cible. Toutes les liaisons atomiques environnant l'impact sont rompues. Cette gamme d'énergie, qui ne concerne pas notre étude, peut être traitée de manière statistique. De plus, à ces énergie, le phénomène d'implantation deviens conséquent. Les ions très énergétiques pénètrent profondément sous la surface. Ils peuvent induire des modifications structurales du réseau cristallin mais sont peu efficaces pour l'éjection d'atomes. De surcroît, il réduisent la concentration d'atomes métalliques au voisinage de la surface, Ainsi, la pulvérisation chute tandis que la tension de décharge augmente considérablement [20].

La Figure 1.5 représente l'évolution avec l'énergie des ions du coefficient de pulvérisation de plusieurs éléments par l'argon. Dans la gamme d'énergie correspondant au magnétron (200 à 700 eV), le coefficient de pulvérisation du cuivre par l'argon évolue de manière quasi linéaire entre 1 et 2,5.

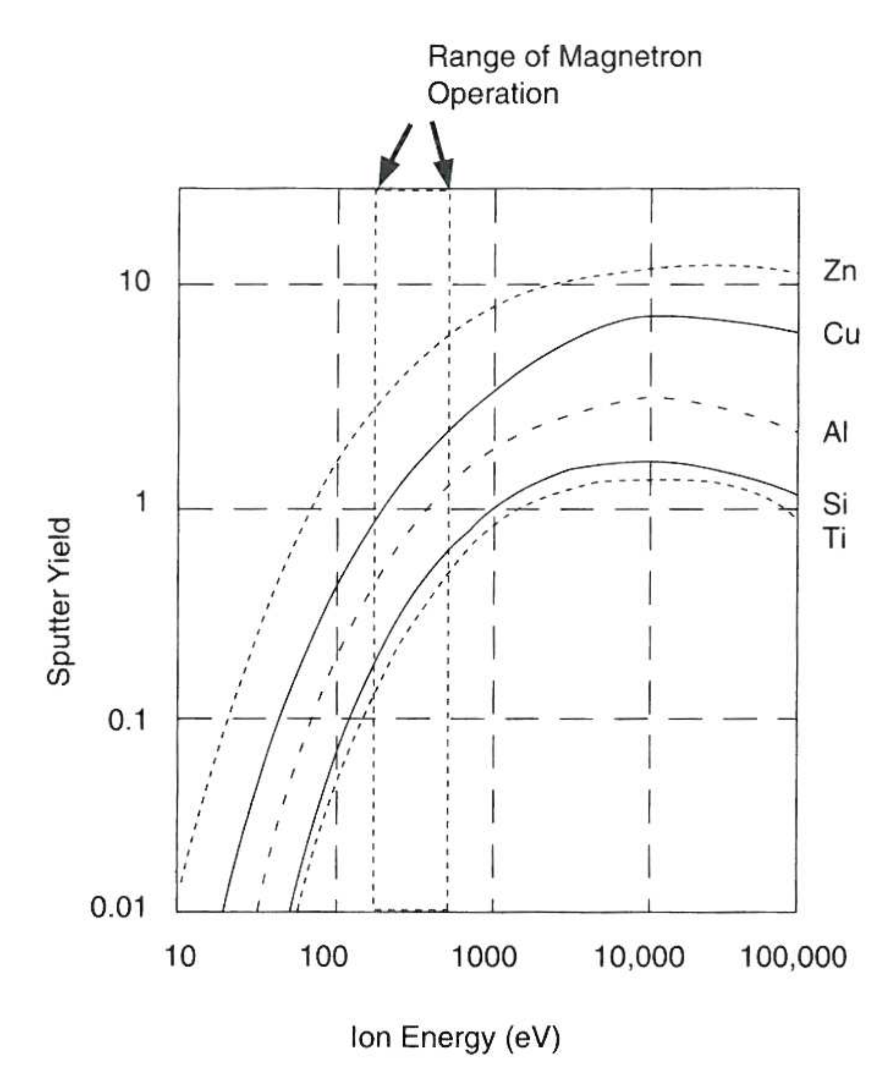



**Figure 1.5: Evolution du coefficient de pulvérisation de plusieurs éléments en fonction de l'énergie d'ions Ar+ [21].**

## *I.2.2.b. Energie et distribution angulaire des atomes pulvérisés.*

Lors de la pulvérisation d'une cible, les atomes sont éjectés de manière physique sous l'impact d'ions. Ainsi, ces atomes présentent une énergie pouvant être significativement plus élevée que par d'autres techniques PVD (Physical Vapour Deposition) telles que l'évaporation. Un exemple concernant la distribution en énergie cinétique d'atomes de cuivre produits par pulvérisation et par évaporation est présenté sur la Figure 1.6. Les atomes pulvérisés présentent une distribution plus large que ceux produits par évaporés évaporation et animés d'une vitesse thermique. La partie à haute énergie de la distribution des atomes pulvérisés suit une évolution en inverse du carré de leurs énergies. La position du pic de la distribution dépend quant à lui d'une part de la nature du couple ion incident / solide et est fortement influencée par l'énergie des ions incidents.

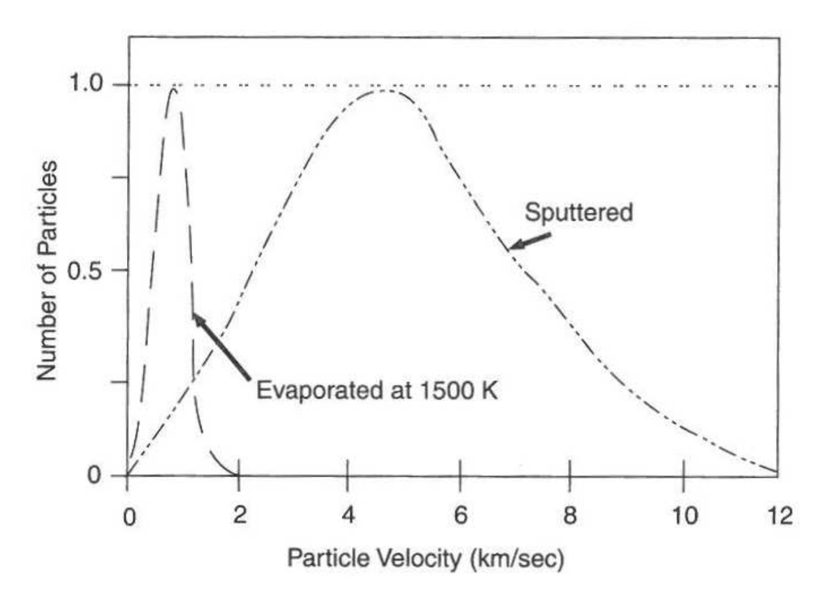



**Figure 1.6: Distribution des vitesses d'atomes de cuivre évaporés à 1600 K et pulvérisés sous 500V d'ions $Ar^+$ [22].**

Il peut être également judicieux de s'intéresser à l'énergie moyenne des atomes pulvérisés plutôt que de les observer individuellement dans la mesure où il sera plus simple d'appréhender l'énergie nette reçue par une surface lors du dépôt de ces atomes. Typiquement, des atomes de cuivre pulvérisés sous 500 V d'$Ar^+$ présentent une énergie moyenne lors de leur éjection de l'ordre de 10 eV [23].

La distribution angulaire des atomes pulvérisés suit une forme cosinus du premier ordre dans la majorité des cas. Elle est décrite de manière schématique sur la Figure 1.7. Les flèches partant du point d'impact correspondent aux flux de matière dans une direction et présentent une symétrie suivant l'axe normal à la surface. Il peut apparaître des variations dans la distribution angulaire en fonction de l'énergie des ions incidents et de leur angle d'incidence. Pour de faibles énergies, la distribution prend une forme sous-cosinus avec un flux radial favorisé tandis que pour de fortes énergies, la distribution prend une forme sur-cosinus avec un flux axial de matière exacerbé [24]. Ces variations sont toutefois subtiles et l'on peut supposer, dans le cas de la pulvérisation cathodique, une distribution en cosinus quelles que soient les conditions de décharge. Ainsi, avec ce procédé de pulvérisation, 50 % des espèces sont émises dans un cône d'angle $\theta = 30°$.

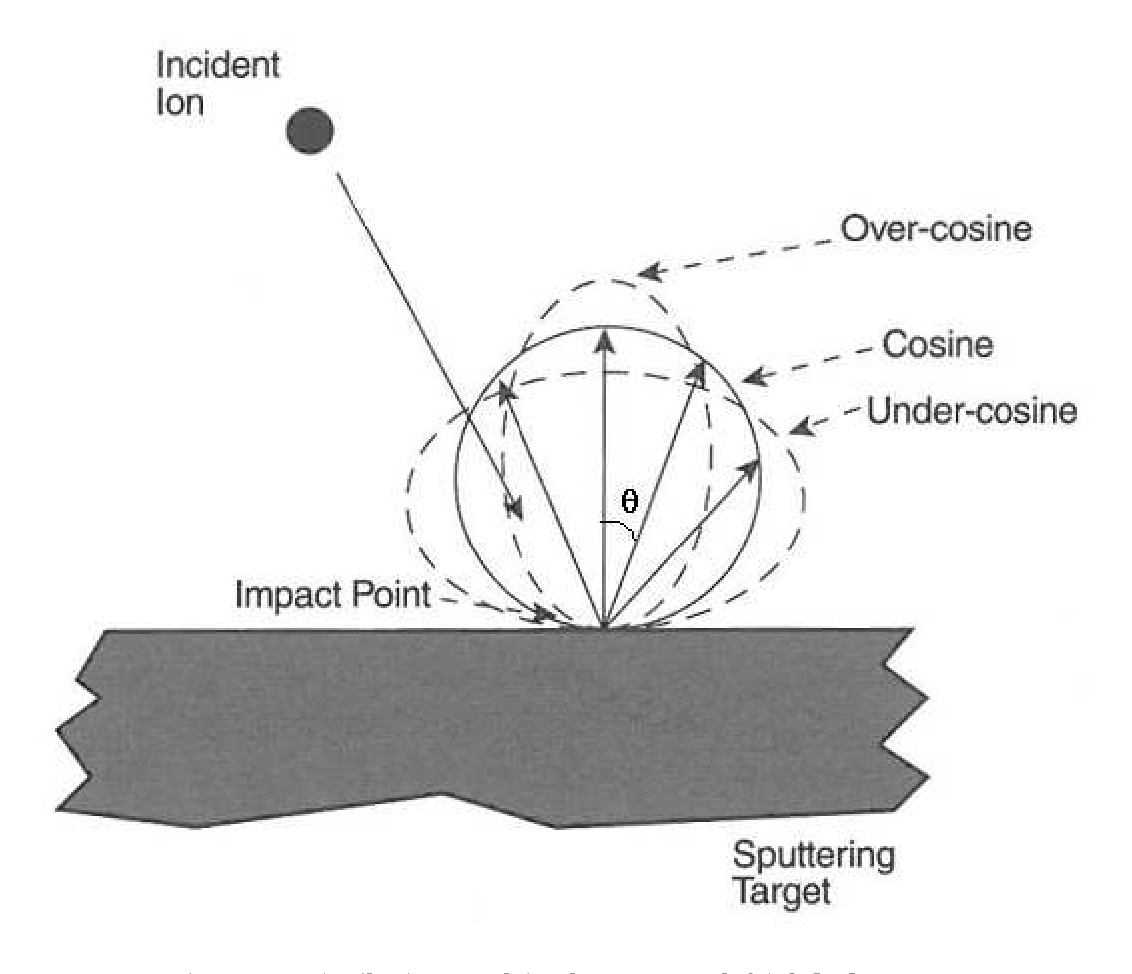



**Figure 1.7: Distribution angulaire des atomes pulvérisés [24].**

### *I.2.2.c. Raréfaction du gaz.*

Un phénomène de raréfaction du gaz apparaît au voisinage de la cathode en raison d'une augmentation locale de la température du gaz porteur, celui-ci étant introduit dans le réacteur à température ambiante. Etant donné les dimensions de ce type d'enceinte et les faibles débits de gaz introduits, un chauffage local important intervient au voisinage de la cathode ce qui induit une chute de la densité d'atomes du gaz porteur. En effet, ces atomes chauffés par les collisions avec les atomes pulvérisés quittent cette zone plus vite que les atomes froids n'y entrent. Des travaux ont montré que la densité locale de gaz peut chuter de 15 % sous l'action du « vent magnétron ». La Figure 1.8 montre l'évolution de la densité de gaz porteur au voisinage de la cathode en fonction du courant de décharge. De ce phénomène peut résulter une chute de la vitesse de pulvérisation. De plus, plusieurs mesures concernant l'évolution du taux d'ionisation de la vapeur ont été faussées par la non prise en compte de ce phénomène.

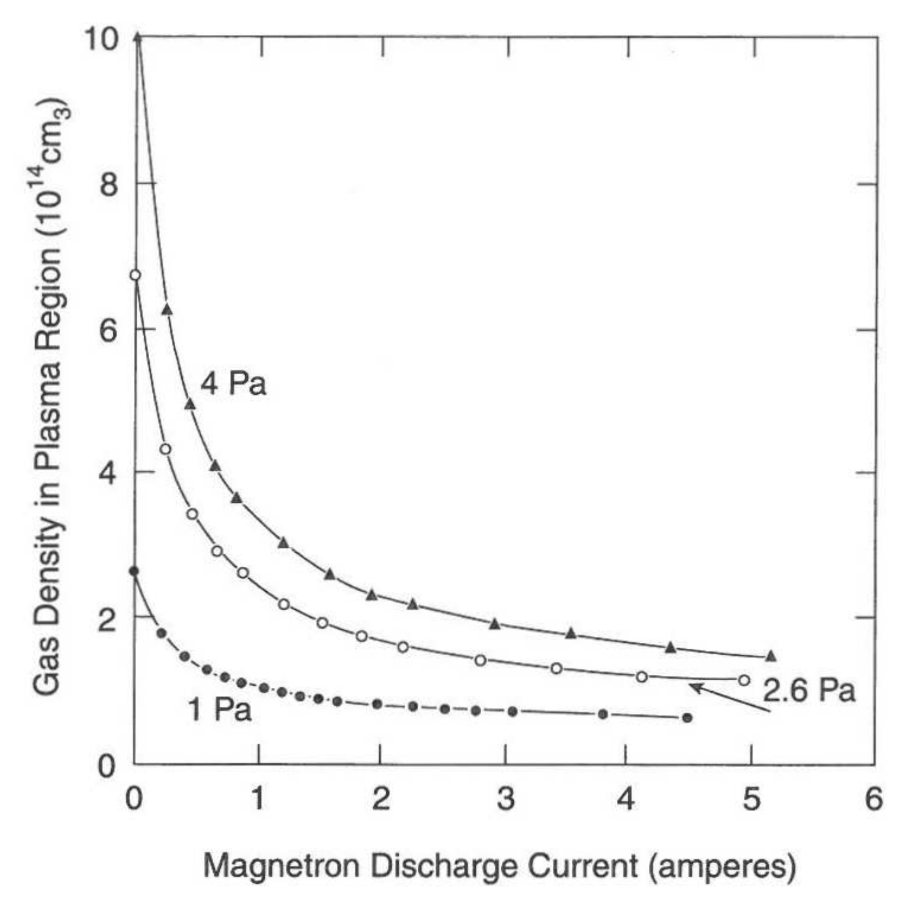



**Figure 1.8: Evolution de la densité du gaz porteur en fonction du courant de décharge [25].**

### *I.2.2.d. Transport des espèces et Libre Parcours Moyen.*

Les atomes émis lors de la pulvérisation de la cible doivent, avant de se déposer pour former un film mince, transiter dans l'espace compris entre la cathode et le substrat. La distance à parcourir peut aller de quelques cm à plusieurs dizaines de cm. Or, durant ce transit, les atomes peuvent être sujets à des collisions qui modifient les propriétés de la vapeur. Deux régimes de transport peuvent être observés suivant les conditions de décharge, un premier acollisionnel, dit balistique, et un second, collisionnel, dit diffusif. Afin de distinguer ces deux modes de transport, introduisons le concept de libre parcours moyen d'une particule.

En phase gazeuse, une particule peut subir de nombreuses collisions. Entre deux chocs successifs, on suppose que la particule décrit une trajectoire rectiligne à vitesse constante. À chaque choc, la direction et le module de la vitesse sont modifiés. Considérons un temps *dt* grand devant l'intervalle entre 2 collisions successives. En notant $\langle v_1 \rangle$ la vitesse moyenne des particules pulvérisées, la distance parcourue par une particule vaut :

$$dl = \langle v_1 \rangle . dt. \qquad \textbf{Eq. 1-3}$$

Considérons deux particules dans un gaz monoatomique. La particule 1 représente un atome pulvérisé alors que la particule 2 représente le gaz porteur. Dans la gamme typique de pressions du procédé magnétron (quelques dixièmes de Pa), la densité d'espèces pulvérisées est petite devant la densité $n_g$ du gaz porteur. Nous négligeons donc les collisions entre particules pulvérisées. La surface dans laquelle le centre de la particule 1 doit se trouver pour

rentrer en collision avec la particule 2 vaut : $\sigma = \pi (R_1 + R_2)^2$, où $R_1$ et $R_2$ sont les rayons respectifs des deux particules.Cette surface est appelée section efficace de collision. La sphère d'exclusion de la particule en mouvement balaie alors des cylindres de section σ et de longueur totale dl, soit de volume :

$$d\tau = \sigma \langle v_1 \rangle \, dt. \qquad \textbf{Eq. 1-4}$$

Si nous faisons de plus l'hypothèse que les particules du gaz porteur sont quasi immobiles vis-à-vis des particules pulvérisées, le volume balayé par la sphère contient en moyenne $n_g.d\tau$ particules, ce qui correspond à $n_g.d\tau$ chocs subis par la particule mobile. La fréquence de collision ν est le nombre de chocs subis en une seconde et vaut alors, avec l'hypothèse utilisée :

$$\nu = n_g.\frac{d\tau}{dt} = n_g.\sigma.\langle v_1 \rangle.\frac{dt}{dt} = n_g.\sigma.\langle v_1 \rangle \qquad \textbf{Eq. 1-5}$$

Le libre parcours moyen d'une particule est la distance moyenne que celle-ci parcourt entre deux collisions successives. Il est égal au rapport de la distance dl au nombre de collisions subies :

$$\Lambda = \frac{\langle v_1 \rangle.dt}{\nu.dt} = \frac{1}{n_g.\sigma} \qquad \textbf{Eq. 1-6}$$

Si on suppose que les particules du gaz ne sont pas immobiles mais animées de vitesses distribuées selon une loi de Maxwell, la fréquence de collision se met sous la forme :

$$\nu = \sqrt{2}.n_g.\sigma.\langle v_1 \rangle \qquad \textbf{Eq. 1-7}$$

Et le libre parcours moyen devient alors :

$$\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2}.n_g.\sigma} \qquad \textbf{Eq. 1-8}$$

Avec cette expression, on constate que la distance minimum entre deux collisions diffère en fonction des particules mises en jeu via la section efficace σ. De plus, pour un type de collision, le libre parcours moyen diminue lorsque la densité $n_g$ augmente, donc la pression de gaz.

### *Le transport balistique.*

Lors du transport balistique, effectif pour les faibles pressions utilisées en pulvérisation magnétron (quelques dixièmes de Pascals), les atomes pulvérisés ne subissent que très peu voire aucune collision. De ce fait, lorsqu'ils arrivent sur la zone de dépôt, ils disposent encore d'une part importante de leur énergie cinétique initiale. Ainsi, lorsqu'ils arrivent sur le film en croissance, ils traversent le film sur une ou deux couches atomiques. Les films déposés sous ce régime de transport présentent généralement de petits grains et induisent des contraintes compressives dans le film ce qui est souvent favorable à l'adhérence du dépôt sur son substrat [7]. De plus, dans la mesure où les atomes ont une forte énergie cinétique, il est possible de former des composés interdits par la thermodynamique, ou du moins limités par les enthalpies de formation. Enfin, le régime balistique étant directionnel, les géométries des pièces à recouvrir doivent rester relativement simples afin d'obtenir une conformité acceptable des dépôts.

### *Le régime diffusif.*

A mesure que la pression augmente, la probabilité de collision entre un atome pulvérisé et un atome du gaz porteur augmente. Les effets de ces collisions (ainsi que leur nombre) deviennent significatifs à partir, pour les réacteurs usuels, typiquement de 1 Pa. Une part importante de l'énergie cinétique des atomes pulvérisés (jusqu'à 50 %) est échangée avec les atomes du gaz. Il en résulte un refroidissement de la vapeur pulvérisée et corrélativement un échauffement du gaz porteur. Les fréquences de transfert d'énergie cinétique et de moment en sont affectées en raison du ralentissement des particules pulvérisées. Le transfert d'énergie se fait par l'intermédiaire des cortèges électroniques des atomes qui interagissent. Ainsi, à mesure que la vitesse des atomes diminue, le temps d'interaction entre leurs cortèges augmente et l'échange d'énergie entre ces atomes est amélioré. La Figure 1.9 montre l'évolution des sections efficaces de transfert d'énergie cinétique et de quantité de mouvement pour différents gaz monoatomiques (sans présence de vapeur pulvérisée, mais le phénomène physique reste inchangé). On y observe clairement une meilleure efficacité de transfert à faible énergie (vitesse) des espèces.

Ainsi, au fur et à mesure que les particules pulvérisées subissent des collisions, leur probabilité d'en subir une suivante augmente. Au final, après avoir subi entre 5 et 10 chocs, les atomes pulvérisés ont perdu leurs énergies et trajectoires initiales jusqu'à atteindre l'équilibre thermique avec les atomes du gaz porteur. On parle de thermalisation de la vapeur, les différents espèces affichant une température généralement inférieure à 1000 °C.

Les conséquences sur les films du dépôt en régime diffusif s'apparentent aux caractéristiques obtenues avec un procédé d'évaporation dans la mesure où les atomes n'ont « pas » d'énergie cinétique. Ainsi, les films présentent généralement des grains plus gros et des contraintes en tension. Il est, en particulier, plus difficile avec ce régime de déposer des matériaux 'exotiques'.

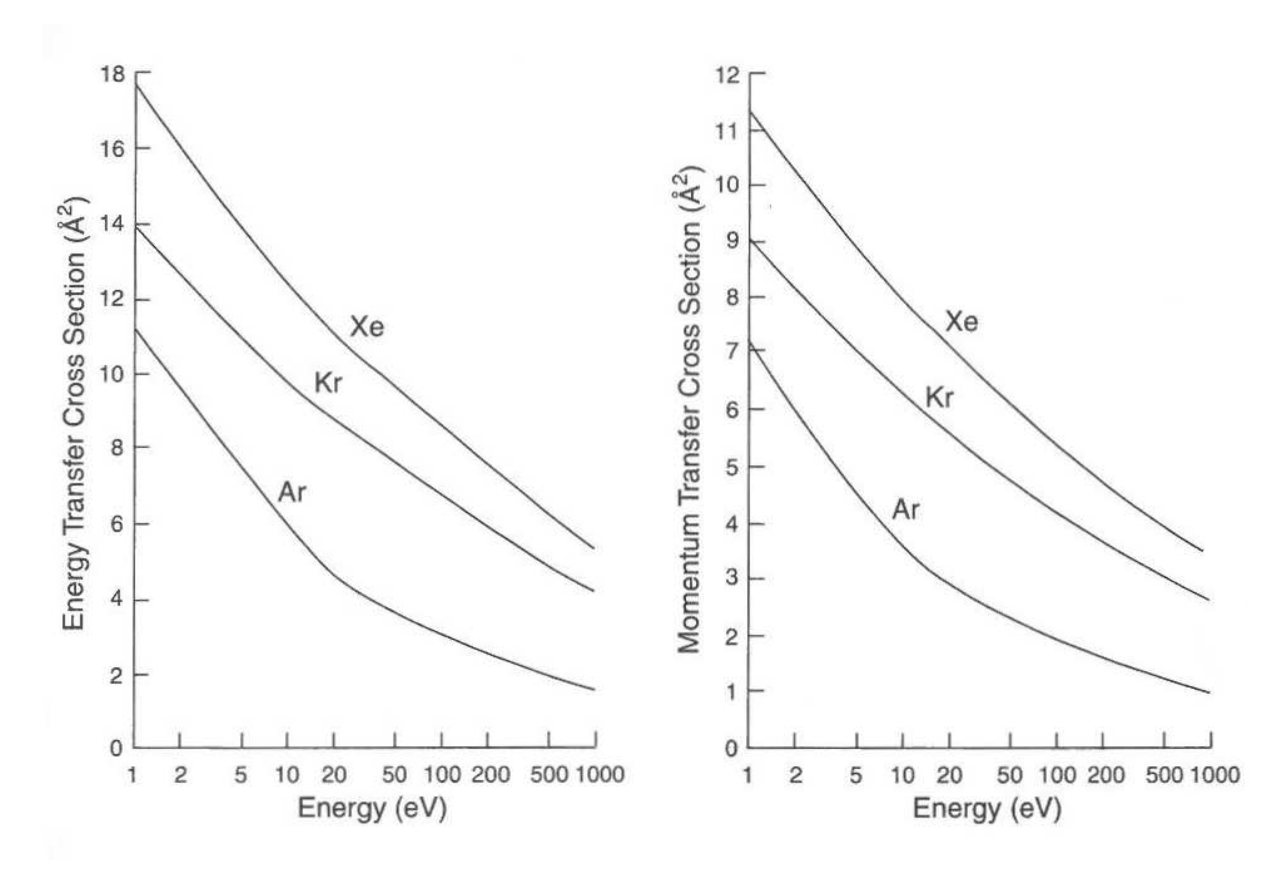



**Figure 1.9: Evolution des sections efficaces de transfert d'énergie cinétique (à gauche) et de quantité de mouvement (à droite) [26].**

### *I.2.2.e. Gaine électrostatique*

Il existe naturellement une différence de potentiel entre le plasma et n'importe quelle surface avec laquelle il est en contact. Nous reviendrons plus tard sur les différents potentiels, toutefois, leurs origines proviennent toujours de la différence de mobilité entre les électrons, chargés négativement, et les ions positifs. Par simplicité, nous ne considérons pas ici la présence d'éventuels ions électronégatifs.

Lorsqu'un solide est plongé dans un plasma, milieu quasi neutre, ce corps est instantanément « bombardé » d'ions et d'électrons. Dans la mesure où les électrons ont une mobilité bien supérieure à celle des ions et que la surface est isolée électriquement, il y a accumulation d'électrons à la surface du solide qui se charge négativement et qui tend à repousser les électrons venant du plasma et accélérer les ions positifs vers cette surface ; les flux ioniques et électroniques tendent alors à s'équilibrer et le courant net tend à s'annuler. La surface est alors à un potentiel qu'on désigne par potentiel flottant.

De ce fait apparaît une zone d'adaptation de potentiels entre le plasma et le corps immergé, zone appelée gaine électrostatique. La différence de potentiels entre le plasma et la surface est généralement de l'ordre d'une dizaine de volt et dépend essentiellement de la température électronique et de la masse des ions considérés. Elle s'étend sur une distance équivalente à quelques longueurs de Debye :

$$d = \lambda_D . \ln\left(\frac{m_e}{m_i}\right) \quad \textbf{Eq. 1-9}$$

où $m_e$ et $m_i$ désignent respectivement la masse de l'électron et celle de l'ion. Dans un plasma, la longueur de Debye est la distance au delà de laquelle les interactions colombiennes entre particules chargées deviennent négligeables, ou en d'autres termes celles en dessous de laquelle on observe une séparation de charge significative. Elle s'exprime comme suit :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 . k . T_e}{n_e . q^2}} \quad \textbf{Eq. 1-10}$$

où $\varepsilon_0$ est la permittivité du vide, $k$ la constant de Boltzmann, $T_e$ la température électronique, $n_e$ la densité électronique et $q$ la charge de l'électron. Pour un plasma d'Argon de densité électronique $n_e = 10^{12}$ cm$^{-3}$ et de température électronique $T_e = 2$ eV, les longueurs de Debye et épaisseurs de gaines sont respectivement de 10 µm et 110 µm.

En réalité, la zone d'adaptation de potentiel peut être dissociée en deux parties, comme illustré en Figure 1.10. La première, appelée pré-gaine, est une zone quasi-neutre où la densité d'espèces chargées diminue. Ici, la trajectoire des ions est modifiée par le champ électrique de sorte qu'ils entrent dans la gaine perpendiculairement à la surface. Ils sont accélérés jusqu'à atteindre la limite entre pré-gaîne et gaîne qui correspond à la rupture de la quasi-neutralité. La vitesse qu'ils ont alors acquise est appelée vitesse de Bohm. Cette vitesse de Bohm $v_B$ s'exprime comme suit :

$$v_B = \sqrt{\frac{k . T_e}{e . m_i}} \quad \textbf{Eq. 1-11}$$

La gaine à proprement parler est quand à elle une région non neutre où la densité électronique chute plus rapidement que la densité ionique à mesure que l'on s'approche de la surface. Ce modèle est valide dans le cas de gaines non collisionnelles, à savoir qu'il n'y a pas création d'ionisation à cet endroit, ceci étant vrai pour la plupart des situations.

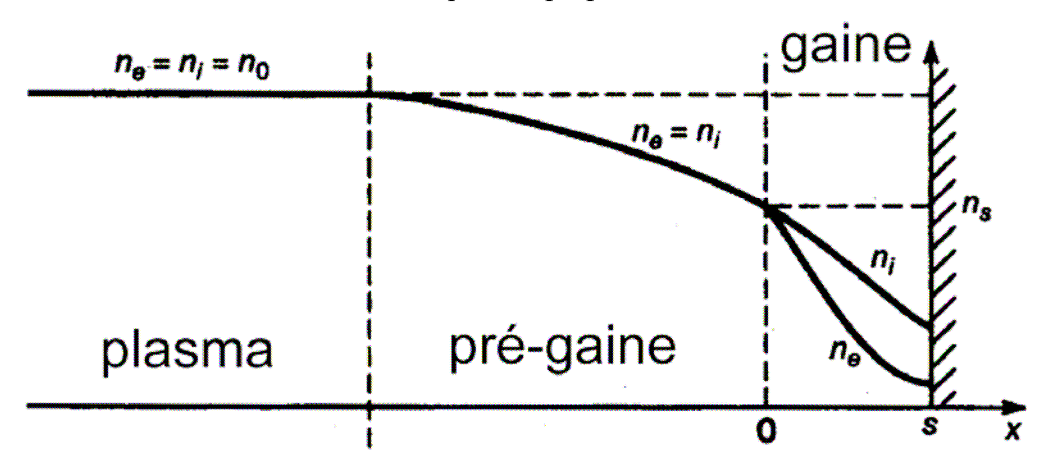



**Figure 1.10: Vue schématique de la gaine électrostatique .**

Du fait de l'existence de la gaine, les ions qui atteignent la surface disposent de propriétés différentes de celles des atomes et des particules neutres. Dans un premier temps, leur énergie est supérieure à celle des atomes thermalisés, ainsi, ils peuvent modifier les propriétés des films en croissance, et ce de manière contrôlée. De plus, le champ électrique les oriente vers la surface si bien qu'il leur est possible de recouvrir des zones ombragées vis à vis de la cathode pulvérisée.

Par conséquent, il est d'intérêt pratique de pouvoir disposer d'une quantité importante d'ions fonctionnels (autres que ceux du gaz porteur). Pour cela, des améliorations techniques à la pulvérisation cathodique magnétron doivent être envisagées.

### I.2.3. Alternative à la pulvérisation cathodique magnétron, Le procédé IPVD.

Le procédé de pulvérisation magnétron a été développé dans les années 70 et s'est très vite répandu dans l'industrie notamment microélectronique. Toutefois, avec la course à la miniaturisation, ce procédé a rapidement montré des limites, principalement quant à l'homogénéité des dépôts. En effet, le flux de matière pulvérisée en régime balistique étant directionnel, il est par exemple difficile de recouvrir les parois de tranchées en raison d'effets d'ombrage. La pression peut alors être légèrement augmentée de manière à briser la directionnalité du flux par des collisions en volume. Toutefois, lorsque le flux devient isotrope, les canaux sont rapidement obstrués par le dépôt en surface. Ces phénomènes sont illustrés ci-après.

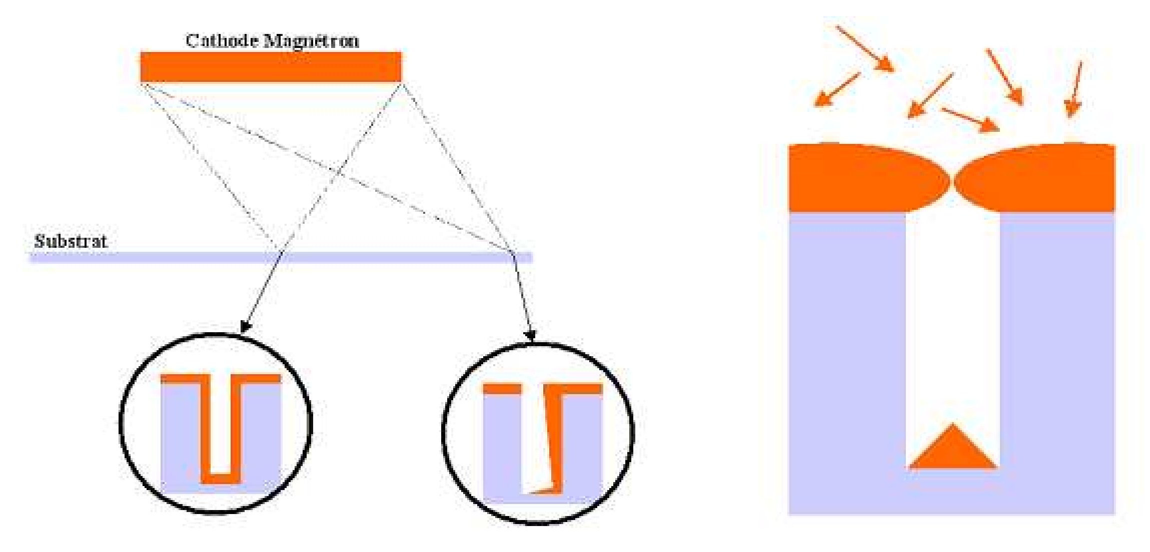



**Figure 1.11: Conformations typiques de dépôts de matériaux dans des tranchées en pulvérisation cathodique conventionnelle. A gauche, En régime balistique, A droite, en régime diffusif.**

Afin de s'affranchir de ces difficultés techniques, des améliorations ont été apportées au procédé magnétron afin de disposer d'une vapeur ionisée, on parle alors d'IPVD (Ionised Physical Vapour Deposition). Comme montré précédemment, un contrôle peut avoir lieu sur ces ions via le champ électrique régnant dans la gaine. Ces ions impactent perpendiculairement les surfaces laissant espérer une amélioration de la conformité des dépôts.

Deux approches sont considérées pour l'ionisation de la vapeur. La première, née au début des années 90, consiste à ajouter un plasma secondaire, entre le magnétron et le substrat, au travers duquel les collisions électrons/atomes pulvérisés conduiront à la formation d'ions [27]. Ce type de décharge est illustré en Figure 1.12. Différentes sources peuvent être utilisées pour générer le plasma secondaire comme par exemple les décharges hélicon, ECR, à onde de surfaces ou bien à boucle d'induction radiofréquence. Ces deux derniers types de décharges ont été précédemment étudiés au laboratoire. Le plasma secondaire à onde de surface a montré ses limites pour le dépôt de matériaux métalliques [28]. En effet, après un certain temps d'utilisation, un film se dépose sur le diélectrique sertissant l'antenne. Ce film empêche

l'onde de se propager dans le réacteur, rendant inefficace ce procédé pour l'application souhaitée. Ainsi, le choix de la source plasma pour réaliser l'ionisation de la vapeur s'est porté vers les boucles d'induction radio-fréquence. Le fonctionnement de la décharge radio-fréquence inductive sera détaillé ultérieurement.

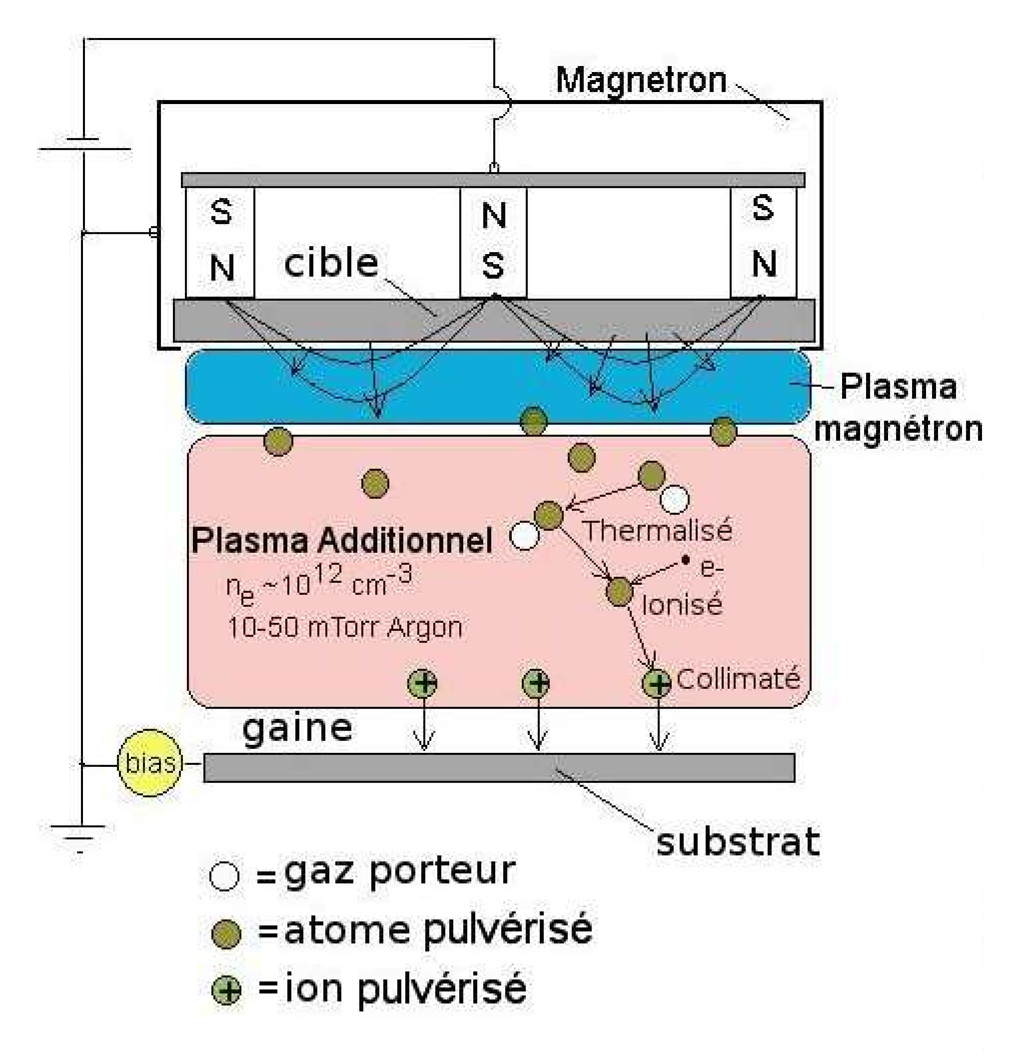



**Figure 1.12: Dispositif IPVD à décharge additionnelle.**

La seconde approche consiste à pulvériser la matière à déposer directement sous forme ionique en appliquant un courant pulsé de haute puissance instantanée [10-12]. Ce procédé plus récent est apparu dans les années 2000 mais n'était pas mature au lancement de notre projet. Il reste néanmoins le plus efficace en terme d'ionisation des particules pulvérisées mais engendre à ce jour de fortes contraintes dans les films en raison de la grande énergie cinétique de ces espèces pulvérisées [29].

### *I.2.3.a. Longueur/efficacité d'ionisation*

L'ajout d'une décharge supplémentaire avec le procédé IPVD n'entraîne pas de modification majeure au fonctionnement du magnétron. La présence d'un plasma additionnel, par l'apport de charges, induit une légère diminution de la tension d'auto-entretien de la décharge. Les phénomènes physiques relatifs à la pulvérisation cathodique restent toutefois les mêmes. En revanche, il est nécessaire d'introduire une grandeur supplémentaire, la

longueur d'ionisation. Celle-ci correspond à la distance moyenne que doivent parcourir les atomes pulvérisés avant d'être ionisés. Sa connaissance permet de définir l'espacement minimal requis entre la cathode magnétron et l'antenne RF. Exprimons cette longueur de la manière suivante :

$$\lambda_i = v_m . \tau_i \quad \textbf{Eq. 1-12}$$

où $v_m$ correspond à la vitesse moyenne des atomes pulvérisés et $\tau_i$ au temps nécessaire pour qu'ils subissent une collision ionisante. Ce temps peut être exprimé comme une fréquence d'ionisation en considérant la densité électronique ainsi qu'une constante d'ionisation :

$$\tau_i = \frac{1}{\nu_i} = \frac{1}{K_i . n_e} \quad \textbf{Eq. 1-13}$$

La constante d'ionisation $K_i$ ($cm^3.s^{-1}$) résulte de l'intégration de la section efficace d'ionisation sur la fonction de distribution électronique [30-32].

Au vu de cette démonstration, la longueur d'ionisation est fortement dépendante de la densité électronique. Ainsi, la réduction de cette distance peut se faire en augmentant la pression de travail dans le réacteur afin de réduire la vitesse des particules et de ce fait augmenter leur temps de séjour dans la plasma additionnel. Toutefois, la vitesse de dépôt en sera affectée. Il est donc nécessaire de déterminer une pression permettant de limiter d'une part la distance d'ionisation et d'autre part les pertes de matière par diffusion. Divers travaux [17, 30, 33-35] ont montré qu'un compromis acceptable pouvait être trouvé pour une gamme de pression allant de 2 à 5 Pa.

### *I.2.3.b. RF-IPVD*

Le procédé RF-IPVD fait intervenir deux types de décharges couplées entre elles. La première, la décharge magnétron, a été décrite précédemment et est utilisée comme source de matière. La seconde est une décharge radiofréquence à couplage inductif, ICP pour Inductively Coupled Plasma. Son rôle est ici de dissiper de l'énergie afin de réaliser l'ionisation de la vapeur pulvérisée du magnétron. Plusieurs configurations techniques existent, à savoir que l'antenne RF peut être interne ou externe au réacteur. Dans le cas d'antennes externes, le bâti du réacteur est réalisé en diélectrique (quartz, silice…) mais cela présente des limites lorsque le matériau à déposer est métallique. En effet, comme dans le cas d'une excitation par onde de surface citée précédemment, un revêtement se dépose rapidement sur les parois réfléchissant ainsi l'onde radio-fréquence. Pour notre étude, notre choix s'est par conséquent orienté vers un montage à boucle interne.

Dans la décharge ICP, deux modes de transfert de puissance (couplage) sont présents. Un premier consiste à transférer au plasma la puissance RF de manière inductive. Il fonctionne identiquement aux transformateurs électriques où la boucle (l'antenne par laquelle la RF est emmenée), qui joue le rôle du primaire, est parcourue par un courant électronique de haute fréquence (13,56 MHz). Les électrons du plasma, sous l'effet du champ RF, sont mis en mouvement par effet d'induction au travers d'une boucle secondaire fictive. Ce mode de couplage est privilégié car il permet d'obtenir un plasma dense (jusqu'à quelques $10^{12}$ $cm^{-3}$) [36].

Le second type de couplage d'un tel système est le couplage capacitif. Ici, par analogie à la décharge diode, la boucle et la masse du réacteur jouent chacune le rôle d'une électrode.

En configuration de boucle interne, les deux modes de couplages se superposent. De sorte à pouvoir favoriser le couplage inductif, ou du moins limiter le couplage capacitif associé aux pertes de puissance, une capacité de découplage peut être installée entre l'une des bornes de l'antenne, l'autre étant reliée à la ligne de puissance. En effet, [32] montre au cours de ses travaux de thèse de quelle manière ce montage permet de limiter les pertes de puissances. Il montre également l'intérêt d'utiliser une boucle simple plutôt qu'une boucle multi-spires afin de favoriser ce transfert de puissance.

Un inconvénient réside dans l'emploi d'une boucle interne : la pollution des dépôts [37]. En effet, une électrode à laquelle est appliquée de la radiofréquence va se porter naturellement à une tension d'auto-polarisation $V_a$. Ce phénomène est illustré en Figure 1.13. En raison de l'oscillation du champ électrique, les particules chargées négativement et positivement vont être alternativement attirées puis repoussées vers l'électrode sur laquelle est appliquée la radio-fréquence. En régime permanent, les flux de charges négatives et positives à l'électrode (la boucle) doivent être égaux sur une période [38]. Toutefois, les ions et les électrons ne présentent pas la même mobilité. Ainsi, l'électrode va naturellement se porter à un potentiel d'auto-polarisation $V_a$ inférieur au potentiel plasma.

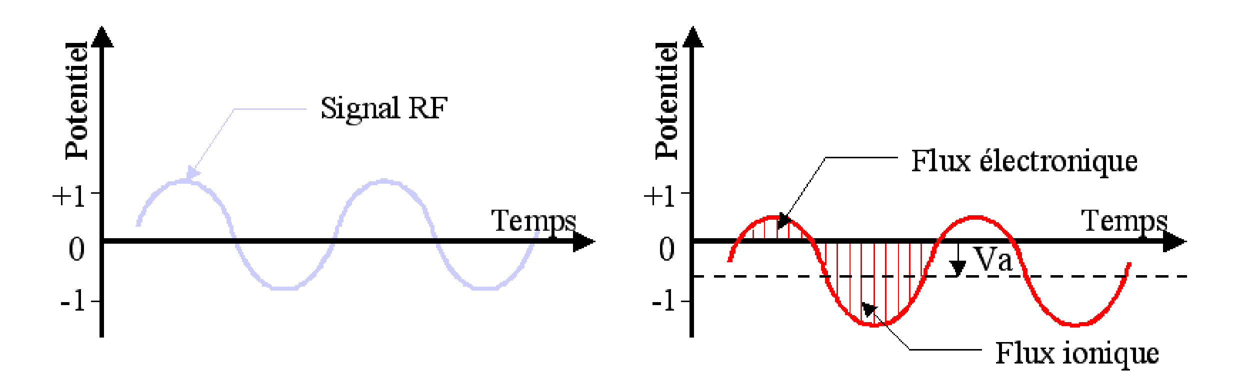



**Figure 1.13: Phénomène d'auto-polarisation RF dans un plasma.**

Ce phénomène est parfois recherché afin de polariser des substrats isolants comme des céramiques. En revanche, dans le cas de la décharge IPVD, il peut être néfaste. La différence de potentiel entre la boucle et le plasma, qui dépasse rapidement la centaine de volts, conduit généralement à la pulvérisation de la boucle. Les éléments la constituant se déposent alors sur toutes les surfaces ce qui peut entraîner la pollution des dépôts. De plus, lorsque la boucle directement reliée à la masse, son potentiel est imposée. L'équilibrage des flux d'électrons et d'ions se fait au travers d'une augmentation du potentiel plasma ce qui conduit à la pulvérisation des parois du réacteur, source supplémentaire de pollution. Une étude détaillée du fonctionnement selon le montage électrique de la boucle (avec et sans capacité de découplage) et ses conséquences est réalisée au chapitre 3.

## I.3. Elaboration de films minces

Les propriétés d'un film mince sont généralement fortement dépendantes de sa microstructure, celle-ci étant elle même fortement influencée par les conditions d'élaborations. Il est ici présenté de manière succincte les modes de croissance de couches minces observables avec des procédés PVD, les morphologies rencontrées selon les conditions de pression et de température (modèle de Thornton) et enfin la dépendance de la

résistivité des films à plusieurs paramètres micro-structuraux (Règles de Matthiessen). L'adhérence film-substrat étant un point crucial de cette étude, les mécanismes la régissant ainsi que certains traitements de polymères par plasma sont également évoqués dans cette partie.

## I.3.1. Mode de croissance

La formation d'un film sur un substrat se fait, pour les procédés PVD, par condensation à sa surface des atomes de la phase gazeuse. Les propriétés du film sont très dépendante de sa structure (morphologie), elle même dépendante des modes de croissance des couches.

Plusieurs étapes sont nécessaire à l'obtention d'un film :

- La nucléation, phase au cours de laquelle les atomes sont adsorbés à la surface du substrat.
- La diffusion où les atomes diffusent à la surface du substrat puis s'agglomèrent sous forme de clusters.
- La coalescence voit les clusters s'agglomérer entre eux pour former des germe recouvrant progressivement le substrat.
- La phase de croissance du germe dans le plan et perpendiculairement à la surface.

Il a pu être observé expérimentalement trois modes de croissance de films [39]. Un premier, dit de Franck-Van der Merwe, où le matériau se dépose couche atomique par couche atomique, on parle ici de croissance bidimensionnelle. Un second, tridimensionnel et dit de Volmer-Weber, où le film croît sous forme d'îlots. Enfin, un dernier mixte dit de Stranski-Krastanov, faisant apparaître une croissance initiale 2D suivit, à partir d'une certaine épaisseur, d'une croissance 3D. Ces modes de croissance sont illustrés en Figure 1.14.

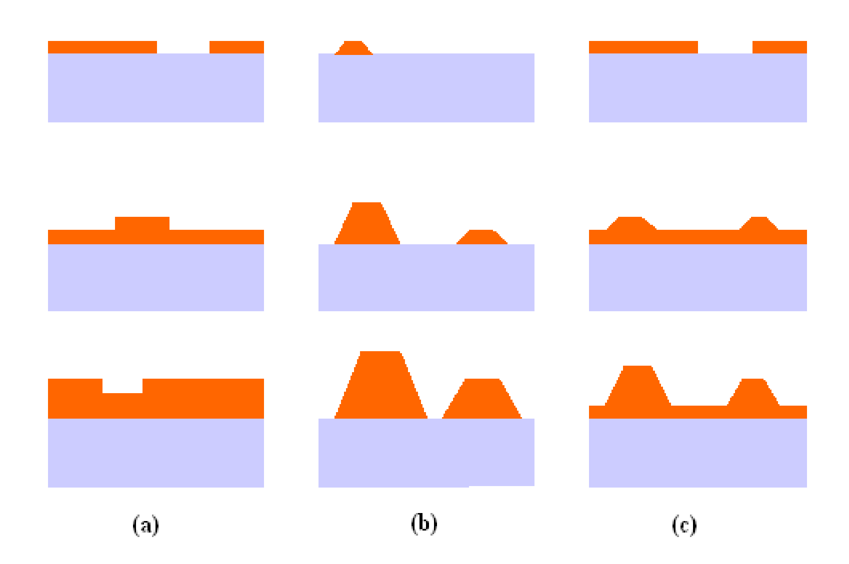



**Figure 1.14: Représentation schématique des modes de croissance de couches minces. (a) Mode 2D. (b) Mode 3D. (c) Mode mixte.**

Le mode de croissance des couches minces est tributaire des énergies de surfaces du film ($\gamma_{film}$), du substrat ($\gamma_{substrat}$) et de l'énergie d'interface ($\gamma_{film-substrat}$) au travers du bilan énergétique suivant :

$$\Delta\gamma = \gamma_{film} - \gamma_{substrat} + \gamma_{film-substrat}$$ **Eq. 1-14**

- Lorsque $\Delta\gamma < 0$, on assiste à une croissance 2D (a), favorisée par des liaisons plus fortes à l'interface que pour les atomes du matériaux entre eux.
- Lorsque $\Delta\gamma > 0$, la croissance du film se fait alors suivant un mode 3D (b). A l'inverse du cas précédent, les liaisons entre atomes du film sont plus énergétiques qu'avec ceux du substrat.
- Enfin, $\Delta\gamma$ peut varier au cours de la croissance et donner lieu à un mode mixte. La transition entre une croissance initiale 2D vers une croissance 3D est généralement associée à une relaxation de contrainte liée à une différence de paramètre de maille film-substrat.

Tous ces modes de croissance peuvent être établis pour le dépôt de vapeur neutre. Or dans le cas de dépôt par procédés plasma, la présence (et l'action) de particules énergétiques telles que les ions peut fortement modifier la croissance des films par des phénomènes de pulvérisation, d'implantation…

Sans perdre de vue ces derniers phénomènes (action des particules énergétiques), la morphologie finale des couches déposées peut être supposée en se référant à la classification de Thornton [40]. A la suite d'observations expérimentales sur des films métalliques déposés par PVD et représenté en Figure 1.15, il établi la dépendance de la morphologie des couches à deux paramètres, la pression et la température réduite $T_r$, cette dernière étant le rapport entre la température T du substrat pendant le dépôt et la température $T_m$ de fusion du matériau en construction. Le cuivre présente une température de fusion, à pression normale, de 1085 °C. La température de surface lors du dépôt est comprise entre 60 et 250 °C comme le montrerons les résultats expérimentaux au chapitre 4.

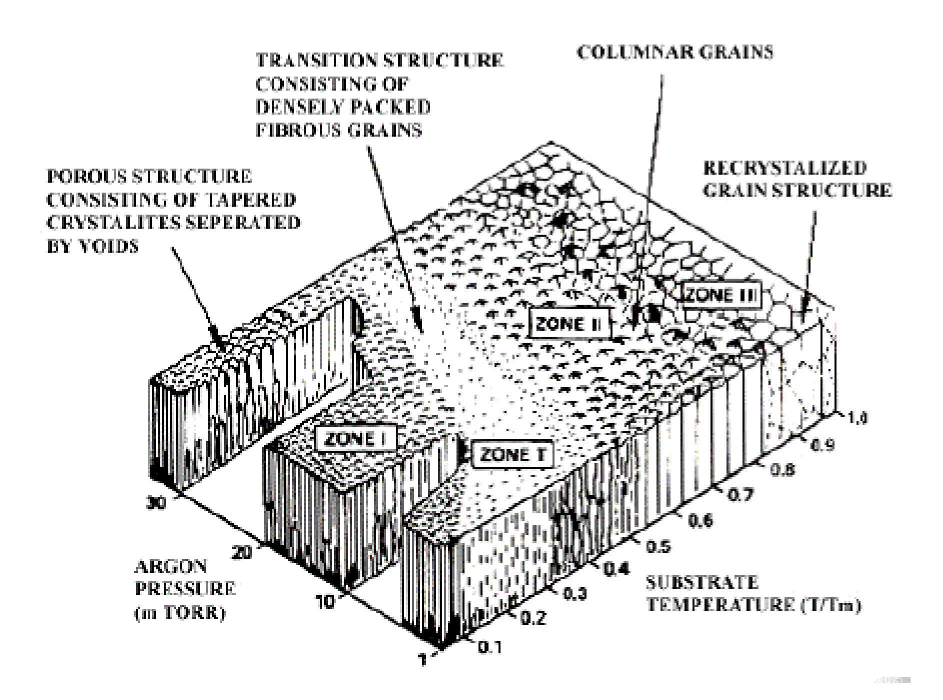



**Figure 1.15: Classification de la morphologie des couches minces de Thornton en fonction de la température réduite et de la pression.**

Cette classification montre quatre types de morphologies possibles suivant les conditions de pression et de température. En observant cette classification, il est rapidement constaté l'importance de la température du substrat. A valeur faible, les dépôts présentent une structure poreuse à petits cristaux anarchiquement répartis (zone 1). Lorsqu'elle augmente, les cristaux se développent perpendiculairement à la surface (zone T) pour conduire à la formation de colonnes (zone 2). Enfin, à forte température de substrat, le matériaux est structuré sous forme de cristaux denses de forte granulométrie (zone 3).

L'augmentation de la pression a tendance à retarder l'apparition de la zone de transition au profit de la première, les zones 2 et 3 semblent peu affectées par ce paramètre.

Cette répartition reste valide pour le dépôt d'une phase gazeuse « peu énergétique ». Dans le cas de dépôt en présence d'ions, l'énergie de ces espèces a tendance à favoriser la densification du matériau comme a pu le montrer par exemple Hoffman [41] dans le cas de dépôt de molybdène. La structure colonnaire de leurs couches s'estompe d'autant plus que l'énergie des ions est importante.

## I.3.2. Résistivité des couches minces.

De nombreuses applications de conduction électrique, principalement en micro-électronique, ont recours à l'emploi de films minces. Ces revêtements doivent présenter une résistivité aussi faible que possible afin d'optimiser les performances de conduction. Or, les films minces présentent toujours une résistivité supérieure à celle du même matériau massif pour plusieurs raisons. Leur structure étant poly-cristalline, les joints de grains représentent une barrière de potentiel que doivent franchir les électrons. A cette principale raison vient s'ajouter une pollution des cristaux par d'autres éléments, la possibilité de phases d'oxydes ou toute anomalie écartant le film de la perfection du monocristal. Matthiessen met empiriquement en équation ces diverses contributions afin de modéliser la résistivité des couches minces :

$$\frac{1}{\rho_{réelle}} = \frac{1}{\rho_{massif}} + \frac{1}{\rho_{impuretés}} + \frac{1}{\rho_{lacunes}} + \frac{1}{\rho_{défauts}} + \ldots \qquad \textbf{Eq. 1-15}$$

La majorité des travaux relatifs à la résistivité des couches minces concerne des films d'épaisseurs nanométriques pour lesquelles apparaissent des effets d'échelles sur la résistivité [42]. Lorsque l'épaisseur des films approche le libre parcours moyen de l'électron dans le solide, il apparaît un phénomène de diffusion à la surface du film et à l'interface film-substrat, source supplémentaire d'augmentation de la résistivité [43]. Ce phénomène, certes significatif pour des épaisseurs inférieures à 40 nm, incite à exprimer (pour des épaisseurs supérieures) la résistivité en fonction de l'épaisseur du film. La dépendance de la résistivité à l'épaisseur ne peut alors être attribuée à ce phénomène, mais plutôt à la taille des cristallites. En effet, la taille des grains et l'épaisseur de la couche sont, pour de nombreux procédés, dépendantes du temps d'élaboration et varient linéairement entre elles. L'influence de l'épaisseur semble alors être en réalité une dépendance à la taille des grains.

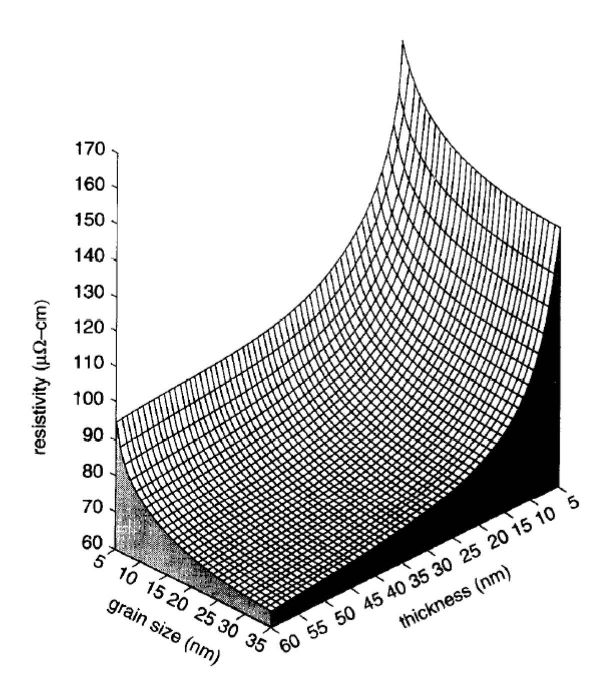



**Figure 1.16: Simulation de l'évolution de la résistivité en fonction de la taille des grains et de l'épaisseur de la couche [44].**

## I.3.3. Adhérence

Un facteur important au regard de la qualité des connecteurs à métalliser concerne l'adhérence des films de cuivre sur le substrat en polymère. Il n'existe pas de définition précise concernant l'adhérence, mais celle-ci peut être caractérisée comme la situation où deux surfaces sont maintenues en contact par des forces de valence ou par imbrication (ASTM D 907). D'un point de vue pratique, cela signifie que l'adhérence entre deux surfaces peut résulter de liaisons atomiques (covalentes, ioniques, métalliques), moléculaires (hydrogène, électrostatiques…), de l'ancrage mécanique d'un matériau dans l'autre ou d'un cumul de ces composantes.

Les liaisons mécaniques peuvent être illustrées par les emboîtements « tenon mortaise », représentés en Figure 1.17, où la géométrie des deux corps assure la cohésion de l'ensemble. Ce type d'adhérence est par conséquent dépendant de la rugosité/morphologie de surface du substrat, celle-ci pouvant être modifiée par une attaque chimique de la surface ou par endommagement mécanique tel que le sablage.

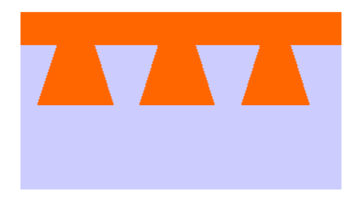


**Figure 1.17: Illustration de la liaison mécanique de type 'Tenon-Mortaise'.**

Les liaisons physiques (hydrogène, Van der Waals…) sont issues de la présence en surface de charges opposées pour les deux matériaux, la polarité et la densité des charges dépendant de la nature des matériaux en contact. Ces liaisons sont favorisées pour l'adhérence des colles de

papiers adhésifs de type 'Post it'. L'énergie de ces interactions reste cependant faible au regard de l'application nous concernant.

L'adhérence chimique résulte de la mise en commun d'électrons par certains atomes de chaque surface. Les liaisons chimiques présentent, comme cela peut être observé en Figure 1.18, des énergies bien supérieures à celles des interactions électrostatiques. L'optimisation de l'adhérence entre un substrat en PPS et une couche mince de cuivre doit passer par l'obtention de ce genre de liaisons.

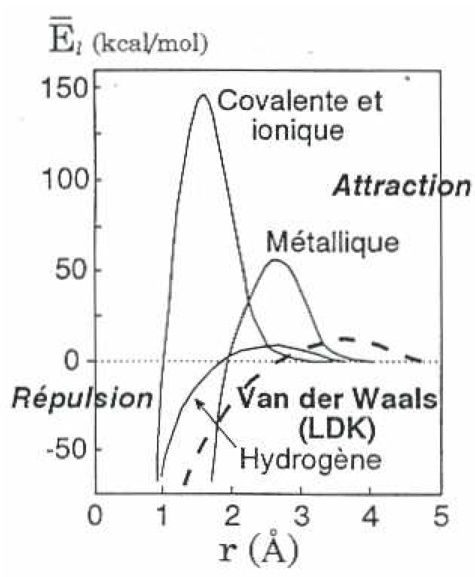



**Figure 1.18: Comparaison des énergies de liaisons pour différentes interactions. D'après le cours d'Alain Lamure [45].**

Le défi ici est inhérent à la nature très différente des corps composant l'assemblage. Tandis que les polymères présentent des énergies de surface faibles, les métaux disposent d'une surface bien plus énergétique. Or, l'adhésion est favorisée lorsque les deux corps présentent des énergies de surface voisines.

Il est possible d'avoir recours à un troisième corps afin d'adapter les contrastes entre les deux surfaces. Dans la vulcanisation du caoutchouc, par exemple, une sulfuration du laiton, alliage de cuivre et de zinc, est effectuée. Il en résulte la formation de sulfure cuivreux qui réagit sur la chaîne de polymère pour former des ponts sulfure entre cette dernière et l'alliage métallique.

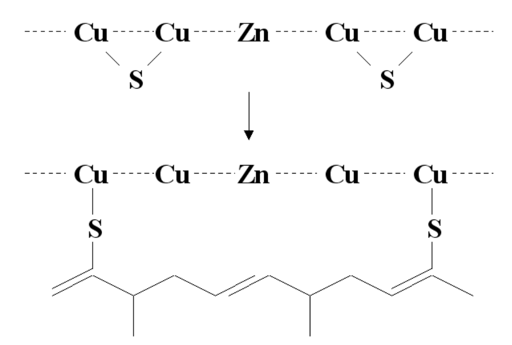



**Figure 1.19: Vulcanisation du caoutchouc, formation de ponts sulfure entre les deux surfaces. D'après le cours d'Alain Lamure [45].**

### I.3.4. Traitement de polymères par plasma.

Afin de d'améliorer l'adhésion d'une couche mince, il est important de préparer la surface du substrat pour favoriser la formation de liaisons chimiques et l'ancrage mécanique.

Ceci peut être obtenu en exposant le substrat à un plasma de traitement. En fonction des conditions de décharge et des gaz employés lors du traitement, plusieurs actions sur la surface, physiques ou chimiques sont possibles.

Les premières sont semblables à ce qui se produit en surface d'une cathode. En effet, les pièces à métalliser (polarisées ou non) placées dans le plasma possèdent un potentiel électrique inférieur au potentiel plasma. Cela signifie que le substrat est soumis à un bombardement ionique qui peut avoir pour effet la désorption d'atomes, de molécules, l'implantation d'atomes, la pulvérisation…, et surtout conduire à la libération en surface de liaisons pendantes qui peuvent servir à la formation de liaisons chimiques avec le film de cuivre.

Les actions chimiques du plasma sur le substrat ne sont possibles qu'avec l'emploi de gaz réactif. Ici, les espèces actives réagissent avec certains éléments du substrat pour produire des composés volatiles ou au contraire se fixant en surface. La formation de composés volatiles est favorisée lorsque l'on souhaite graver le matériau comme cela a lieu en microélectronique avec la gravure du silicium par des plasmas de chlore. La formation de composés solides constitue un second pan des actions chimiques. Ici, les espèces réactives du gaz vont conduire, par réaction en surface, à la fonctionnalisation de celle-ci. Il est par exemple possible de 'greffer' des fonctions amines en surface d'un polymère soumis à un plasma d'azote, fonctions pouvant présenter une meilleure adhésivité vis à vis des métaux que le polymère brut.

Peu d'études ont été menées concernant l'amélioration de l'adhérence de métaux sur PPS par traitement plasma dans la mesure où ce polymère n'est apparu que récemment sur le marché.

Anagreh et al, pour des applications relativement éloignés des nôtres étudient l'assemblage par pressage d'un substrat PPS et d'une feuille d'aluminium via un film interfacial adhésif (epoxy ou poly-uréthane) [46]. Préalablement à cet assemblage, la surface du PPS est traité par plasma RF capacitif (2 électrodes planes) avec un mélange gazeux $Ar/O_2$. Ils montrent ici une amélioration de l'adhérence qu'ils attribuent à la formation de liaisons C-O-C entre le substrat et le film de colle, ils n'observent pas de modification significative de la rugosité de surface du PPS après traitement.

Kupfer et Wolf réalisent une étude sur le contrôle de l'adhérence de divers métaux et polymères dont le PPS [3]. Ils utilisent un procédé d'évaporation pour le dépôt de la couche métallique et disposent également d'un canon à ions (Argon). Ce dernier peut être utilisé pour traiter les polymères mais peut également fonctionner durant le dépôt. Lorsque le polymère est traité par faisceau d'ions avant dépôt (énergie des ions > 0,5 keV), ils constatent une dégradation de l'adhérence attribuée à une modification structurale superficielle, à savoir la formation de feuillets graphitiques par destruction du PPS. Les énergies et la quantité d'ions est dans ce cas trop importante. En revanche, lorsqu'ils utilisent le faisceau d'ions simultanément au dépôt par évaporation (procédé dénommé IBAD pour Ion Beam Assisted Deposition), ils constatent sous certaines conditions une nette amélioration de l'adhérence. La Figure 1.20 montre l'évolution de la force d'adhésion en fonction du rapport du flux d'ions $Ar^+$ et du flux d'atomes de cuivre évaporés pour différentes énergies de faisceau.

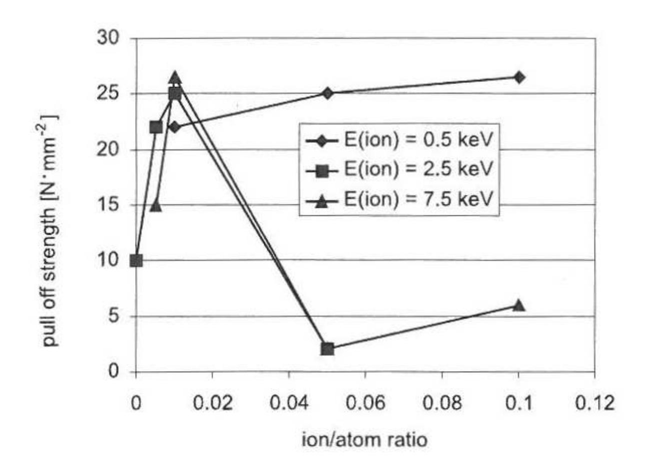



**Figure 1.20: Force d'arrachage d'une couche de 20 µm de cuivre sur PPS en fonction du rapport de flux d'ions Ar+ et d'atomes de Cu [3].**

Une faible proportion d'ions (< 2%) contribue à augmenter considérablement l'adhésion du film indépendamment de leur énergie, celle-ci passant de 10 à 25 $N.mm^{-2}$. En revanche, quand la quantité d'ions augmente, il apparaît qu'une trop forte énergie du faisceau dégrade l'adhérence, seul les résultats obtenus avec une énergie de 500 eV permettent de conserver une adhérence supérieure à 20 $N.mm^{-2}$.

## I.4. Conclusion.

Ce travail de thèse a été motivé par la volonté de la société Radiall de trouver un procédé alternatif au dépôt par bain chimique d'une couche conductrice adhérente sur substrat en polysulfure de phénylène. Le procédé à développer doit permettre d'une part de satisfaire les besoins techniques (adhérence, conductivité électrique) fixés dans le cahier des charges des connecteurs mais doit d'autre part être respectueux de l'environnement tout en limitant les coûts de production. En raison d'un bon compromis entre conductivité électrique et coût de matière première, le cuivre a été retenu comme élément constitutif des films à déposer. Après une étude préliminaire des techniques existantes, le procédé de pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur par plasma radio-fréquence inductif (RF-IPVD) a été retenu. Ce procédé permet, dans une même enceinte, d'assurer le traitement des substrats nécessaire à une bonne adhérence des couches ainsi que le dépôt de celles-ci. L'ionisation de la vapeur, assurée par le plasma additionnel, doit permettre de favoriser la conformité 3D des revêtements sur les connecteurs à métalliser.

Le détail technique du réacteur développé au LPGP ainsi que les diverses techniques de diagnostic du plasma et de caractérisation des films sont présentés dans le chapitre suivant.

# Chapitre 2 : REACTEUR ET TECHNIQUES D’ANALYSES

Ce chapitre a pour but de présenter les moyens techniques qui ont permis de mener à bien cette étude. Dans un premier temps, le réacteur servant à l'élaboration des films minces ainsi que les différents organes associés (générateurs, pompes…) seront détaillés. Une seconde partie permettra d'exposer les moyens de diagnostic de la phase plasma ainsi que leurs principes de fonctionnement. Enfin, la présentation des outils de caractérisation des matériaux constituera la dernière phase de ce chapitre.

## II.1. Le réacteur

Le réacteur utilisé au laboratoire pour le dépôt de couches minces de cuivre est présenté en Figure 2.1. Il est constitué d'une enceinte cylindrique en inox d'un diamètre de 35 cm pour une hauteur de 30 cm. Afin de pouvoir réaliser des mesures optiques sur le plasma, deux hublots en quartz d'un diamètre de 4 cm sont montés en vis à vis. Ils affichent une transmitance supérieure à 80% pour des longueurs d'onde comprises entre 180 nm et 2 µm.

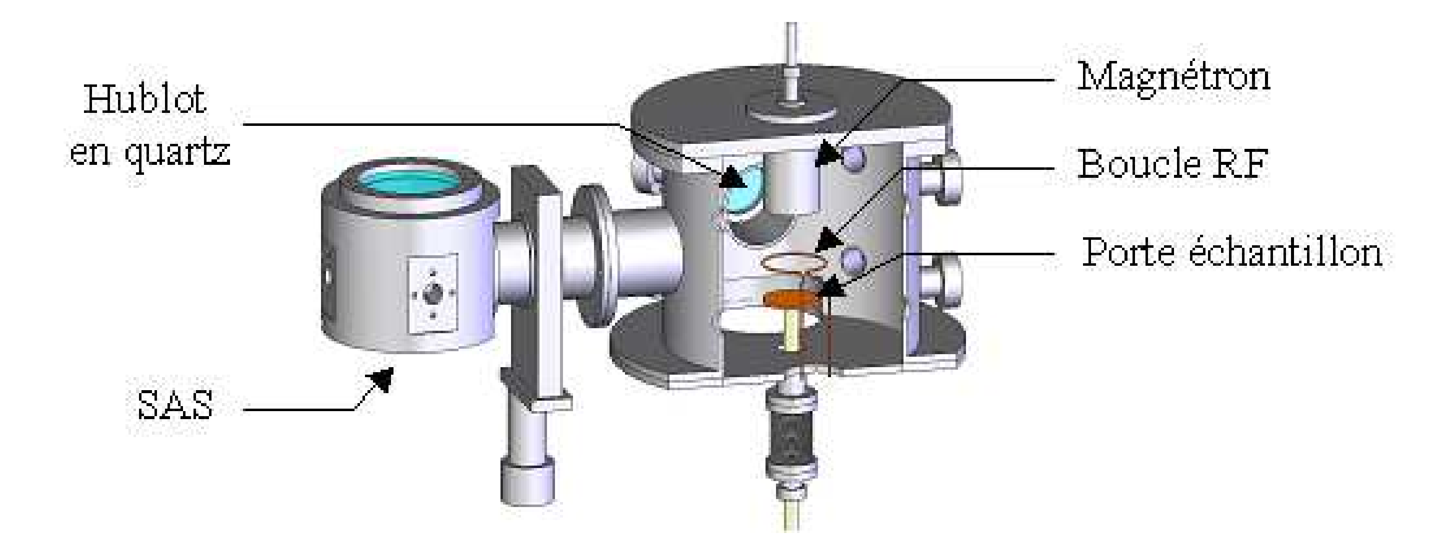
Le pompage est assuré par un couple de pompe, une primaire (Pfeiffer vaccum Duo 10M) et une turbomoléculaire (Edwardz Ext501). La pression de fonctionnement est régulée par un système (mks 600 series) faisant intervenir une vanne papillon et une jauge baratron. Le contrôle du débit des gaz se fait via des débitmètres massiques (mks) avec des débits maximums respectifs pour l'argon et les gaz moléculaires (N2, O2 ou H2) de 200 et 100 sccm. Ainsi, la pression de travail s'inscrit dans une gamme allant de 0,5 Pa à 13,5 Pa.

Le magnétron équilibré (Kurt j. Lesker) utilisé pour la pulvérisation du cuivre présente une cathode de 2'' de diamètre. Il est monté sur la face supérieure du réacteur et est alimenté par un générateur DC (Technix Sr1-5-r-1500) régulé en courant. Celui-ci peut délivrer un courant de 1 A pour une tension pouvant monter à 1 kV, typiquement 0,3 à 0,75 A et 250 à 500V.

La boucle servant à assurer l'ionisation de la vapeur est réalisée en cuivre afin d'éviter la pollution de dépôts liée à sa pulvérisation éventuelle. Elle présente un diamètre de 8 cm et est montée parallèlement au plan de la cathode magnétron à 5 cm de celle-ci. Elle est alimentée à l'aide d'un générateur radio-fréquence (Sairem) de 13,56 MHz de fréquence pouvant délivrer une puissance allant jusqu'à 350 W. Une boite d'accord composée d'une bobine fixe et de deux capacités variables permet d'adapter l'impédance du circuit afin de limiter la puissance réfléchie vers le générateur. Une sonde montée dans la boite d'accord assure la mesure de la tension d'autopolarisation de la boucle. Une capacité de découplage peut être montée entre la boucle et la masse du réacteur afin de favoriser le couplage inductif du plasma comme nous le verrons au chapitre 3.

Le porte échantillon est situé à 10 cm de la surface de la cible. Il est polarisable afin de pouvoir contrôler l'énergie des ions. La polarisation peut être assurée par un générateur RF (Huttinger 300) ou par un générateur continu. Les tensions appliquées entre le porte échantillon et la masse du réacteur peuvent atteindre respectivement –300 $V_{RF}$ et –60 $V_{DC}$.

Un SAS de faible volume et muni de son propre système de pompage (pompe primaire et turbomoléculaire) permet le chargement des échantillons tout en maintenant l'enceinte principale sous vide.



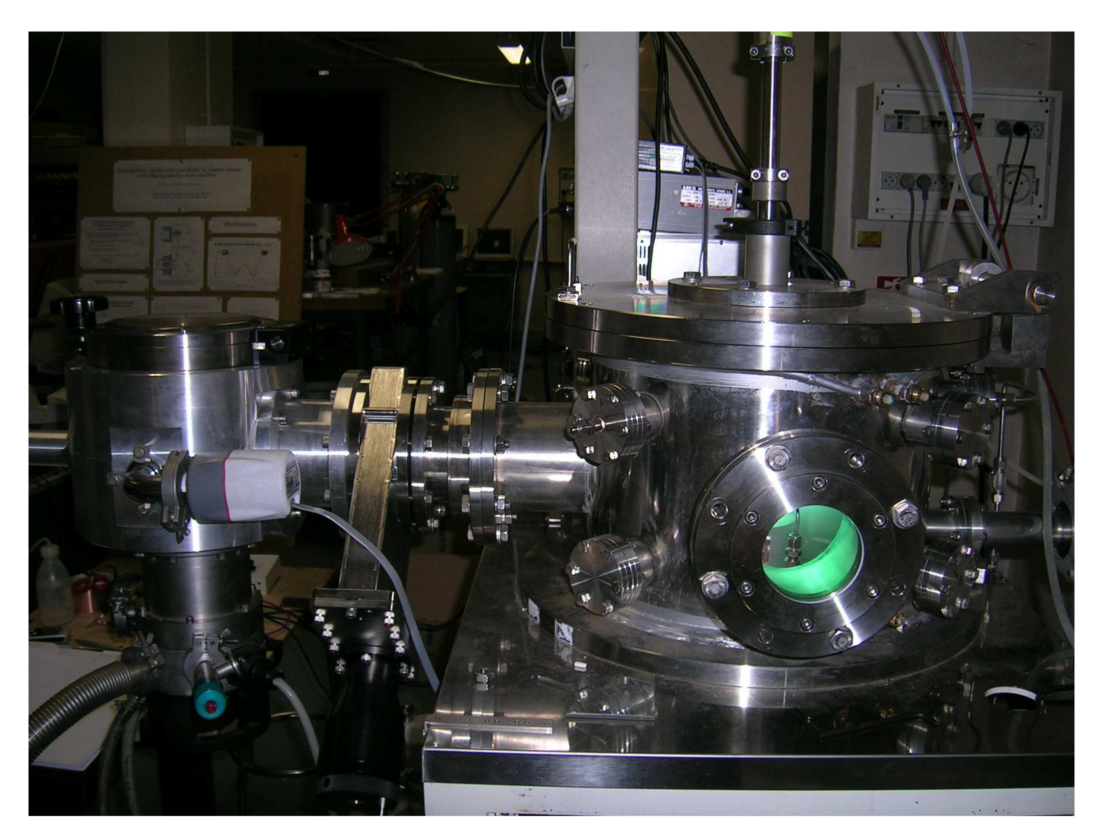



**Figure 2.1: Schéma et photographie du réacteur IPVD utilisé pour le dépôt de cuivre**

## II.2. Outils de diagnostic de la phase plasma

Connaître les propriétés du plasma est indispensable pour optimiser le procédé de dépôt et ainsi satisfaire pleinement les buts fixés au début de l'étude. Il apparaît donc nécessaire de disposer de moyens de diagnostic permettant l'analyse du plasma. Celui-ci étant un milieu composé de particules chargées, la première étape consiste à réaliser des mesures électriques. Les sondes de Langmuir constituent un moyen efficace d'obtenir des informations concernant les différents potentiels du plasma ainsi que les densités et énergies des particules chargées. Une seconde étape consiste à utiliser les propriétés optiques du plasma afin d'en tirer des informations. La spectroscopie d'absorption résonante, bien que complexe, est une

technique qui offre la possibilité de déterminer les densités absolues des espèces lourdes que celles-ci soient chargées ou non. La spectroscopie d'émission optique quant à elle consiste à analyser le rayonnement émis par le plasma. Les informations collectées permettent d'une part d'accéder à la composition de la phase gazeuse (présence éventuelle de polluants) mais renseignent également sur les états excités de la vapeur et du gaz. Ces diagnostics doivent permettre, à terme, de définir des paramètres de contrôle du procédé à l'échelle industrielle.

## II.2.1. Mesures électriques

### *II.2.1.a. Sonde de Langmuir*

La mesure par sondes électrostatiques a été proposée par Irving Langmuir en 1924 [47]. Cette technique permet de déterminer les densités électroniques et ioniques ainsi que les valeurs des potentiels flottant et plasma de la décharge. Il est également possible de déterminer la fonction de distribution en énergie des électrons.

Afin de ne pas perturber le plasma en tirant un courant trop important, la sonde est un dispositif de petite dimension. Celle ci est polarisée afin de recueillir un courant $I_s$, dont la valeur dépend du potentiel appliqué sur la sonde $V_s$, des densités des particules chargées à son voisinage et de leurs fonctions de distribution en vitesse. Ces fonctions de distributions déterminent la dynamique de chaque type de particule (ion ou électron) sous l'effet d'un champ électrique imposé par la sonde dans la gaine qui l'entoure. L'intérêt de ce type de mesure est d'obtenir à partir d'une caractéristique $I_s$-$V_s$, des valeurs locales de densités électroniques $n_e$, de densités ioniques $n_i$, et de température électronique du plasma $T_e$.

Plusieurs géométries de sondes existent et leur choix dépend notamment de la mesure qui souhaite être faite. Les différents modèles de sondes sont représentés sur la Figure 2.2.

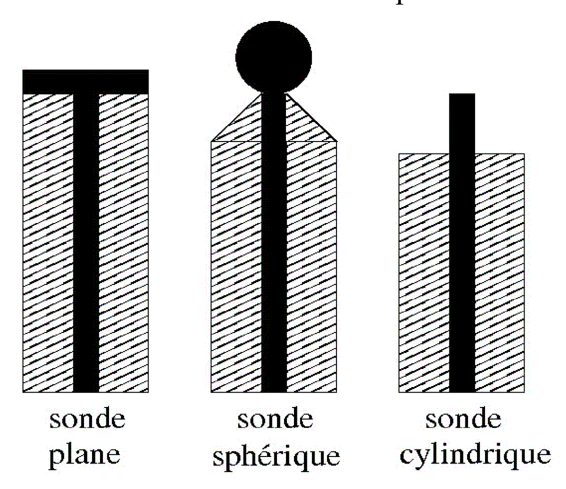



**Figure 2.2: Schéma des différentes géométries de sondes de Langmuir**

- Les sondes plates sont généralement utilisées pour l'étude de la saturation, domaine où elles offrent un grande précision en raison de leur grande surface de collection. De plus, l'orientation de cette surface de collection offre la possibilité de réaliser des mesures résolues en angle afin de déceler une éventuelle directionnalité des flux de particules chargées.
- Les sondes à géométries sphériques sont d'un point de vue technique plus complexes à réaliser. Toutefois, le traitement mathématique de leurs

caractéristiques de sondes nécessite moins d'hypothèses et d'approximations que pour les autres modèles.

- Les sondes cylindriques sont les plus simples à réaliser donc les plus répandues, bien que la théorie les concernant soit plus complexe. C'est ce type de sonde qui a été utilisé pour nos mesures. De ce fait, la suite ne fera part que d'informations relatives à ce modèle de sondes.

L'analyse des courbes de sondes repose sur la théorie classique des sondes à gaine fine conventionnelle (classification en qui implique plusieurs hypothèses :

- tout d'abord, la température électronique doit être grande devant la température ionique ($T_e >> T_i$).
- Le coefficient de collage des différentes particules doit être de 1, celles-ci ne sont pas réémises après avoir été collectées.
- La gaine entourant la sonde doit être non collisionnelle, le libre parcours moyen des particules est grand devant l'épaisseur de gaine.
- La sonde doit être non perturbatrice, son rayon doit être grand devant la longueur de debye : $\lambda_D << r_s$

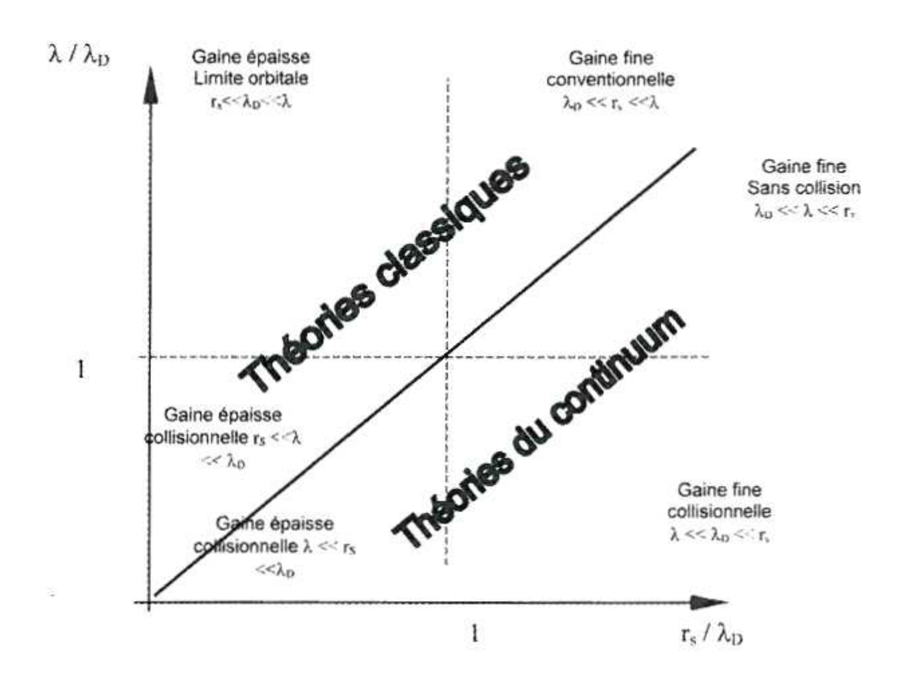



**Figure 2.3: Schéma de répartition des différentes théories de collection des espèces chargées en fonction des caractéristiques du plasma et du rayon de sonde [48].**

La caractéristique $I_s$ ($V_s$) de la sonde est représentée sur la Figure 2.4. Elle s'interprète en observant la position du potentiel de sonde $V_s$ en fonction du potentiel plasma $V_p$.

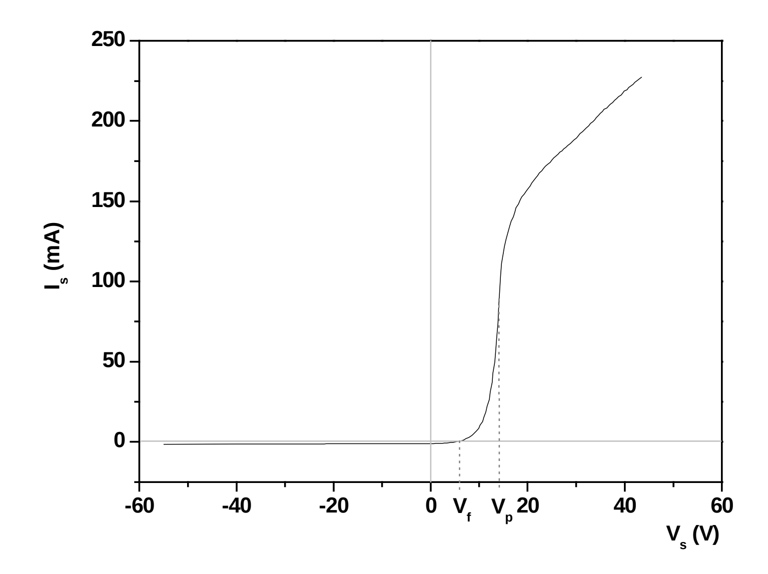



**Figure 2.4: Exemple de Caractéristique de Sonde.**

Lorsque $V_s$<<$V_p$, les électrons dont l'énergie est inférieure à $e(V_s-V_p)$ ne peuvent atteindre la sonde et le courant collecté correspond principalement aux ions positifs ($I_s$=-$I_i$). Bien que le courant collecté varie avec le potentiel de sonde, sa dépendance est faible et cette zone est appelée branche de saturation ionique. Le courant s'exprime alors de la manière suivante [48] :

$$I_s = -2\pi.r_s.l_s.e.n_i\sqrt{\frac{k.T_e}{2\pi.m_i}}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{1+\frac{e|V_s-V_p|}{k.T_e}} \qquad \textbf{Eq. 2-1}$$

où $r_s$ et $l_s$ sont respectivement les rayon et longueur de la sonde, $n_i$ et $m_i$ les densités et masses des ions.

Lorsque le potentiel de sonde se rapproche du potentiel plasma, les électrons suffisamment énergétiques franchissent la gaine électrostatique entourant la sonde et contribuent au courant collecté. Celui-ci équivaut alors à $I_s=|I_e|-I_i$, s'annulant lorsque la sonde atteint le potentiel flottant $V_f$. Ce potentiel est celui auquel se porte tout corps plongé dans un plasma et isolé électriquement.

Lorsque $V_s$ continue de croître entre $V_f$ et $V_p$, le courant électronique augmente rapidement suivant une loi exponentielle, puis une fois $V_p$ atteint, la sonde n'attire ni ne repousse les espèces chargées. Le courant de sonde est alors égale au courant statistique correspondant à la diffusion des espèces chargées dans le plasma.

$$I_s = -2\pi.r_s.l_s.e.n_i\sqrt{\frac{k.T_e}{2\pi.m_i}}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{1+\frac{e|V_s-V_p|}{k.T_e}} + 2\pi.r_s.l_s.e.n_e\sqrt{\frac{k.T_e}{2\pi.m_e}}\exp\left[\frac{e|V_s-V_p|}{k.T_e}\right] \qquad \textbf{Eq. 2-2}$$

Enfin, lorsque le potentiel de sonde dépasse le potentiel plasma, les ions n'atteignent plus la sonde. Seul le courant électronique est collecté. On parle alors de branche de saturation électronique. Le courant de sonde s'exprime alors par :

$$I_s = 2\pi . r_s . l_s . e . n_e \sqrt{\frac{k.T_e}{2\pi . m_e}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \frac{e|V_s - V_p|}{k.T_e}}$$ **Eq. 2-3**

La détermination du potentiel plasma n'est pas toujours évidente car la caractéristique de sonde ne présente pas systématiquement un changement de pente net. La partie supérieure au potentiel flottant de la caractéristique est alors représentée en coordonnées semi-logarithmiques en prenant soin de soustraire le courant ionique. Un coude correspondant au potentiel plasma est alors visible sur le tracé. De plus, la pente de la courbe logarithmique lorsque le potentiel de sonde est compris entre le flottant et le plasma équivaut à : $e/k.T_e$.

L'exploitation de ces mesures de sondes est réalisée de manière informatique afin de déterminer $V_p$, $T_e$ et $n_e$ en suivant la théorie de Laframboise [49].

Lorsque des mesures de sonde sont réalisées dans des plasmas radio-fréquence, l'oscillation de la gaine autour de la sonde modifient la surface de collection du courant $I_s$. La sonde Scientific system employée au cours de cette étude et présentée en Figure 2.5 dispose d'une électrode de compensation qui permet d'apporter une correction sur le courant $I_s$. La théorie des sondes définie précédemment peut alors être appliquée de manière correcte pour déterminer les potentiels, densités et températures du plasma.

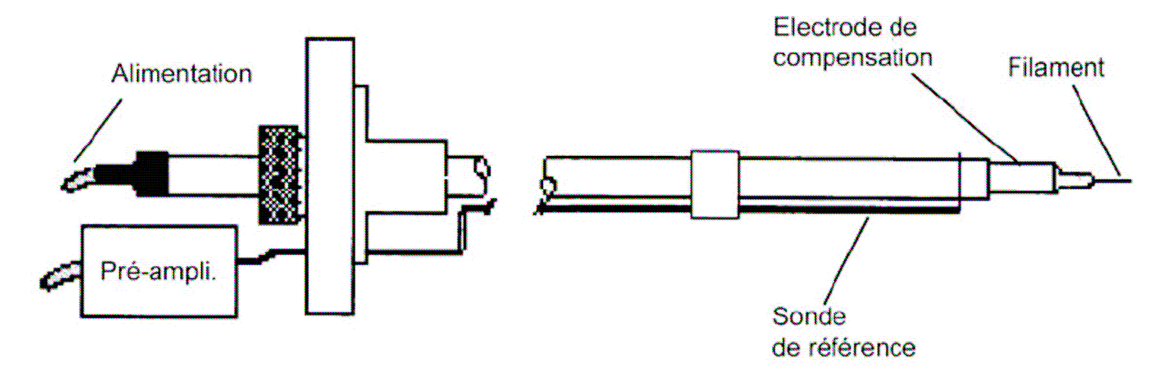



**Figure 2.5: Schéma de la sonde Scientific System**

### *II.2.1.b. Mesure du potentiel flottant*

Certaines conditions ne permettent pas l'emploi de sonde de Langmuir. En effet lorsque le potentiel plasma est de l'ordre d'une centaine de volts, il n'est pas possible de polariser correctement la sonde, ceci étant dû à la conception du montage électrique qui prend comme potentiel de référence la masse du réacteur et non le potentiel plasma, celui-ci ne pouvant être connu avant la mesure.

La mesure du potentiel flottant est néanmoins réalisable. Ce potentiel s'établit lorsqu'il y a égalité des flux de particules chargées positivement et négativement. Ainsi, il suffit de mesurer la tension qui règne entre le porte échantillon et la masse du réacteur lorsqu'aucun courant électrique n'en est tiré. Pour cela, deux méthodes ont été employées, donnant des résultats identiques:

- brancher le porte échantillon sur un oscilloscope dont la résistance interne est très élevée de sorte à ce que le courant soit quasi nul.
- utiliser un générateur de tension pour amener le porte-échantillon au potentiel flottant.

## II.2.2. Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie optique d'émission consiste à analyser la lumière émise spontanément par le plasma. Chaque raie d'émission correspondant à une transition bien précise (E2-E1). Cette technique non intrusive constitue un outil simple pour déterminer les espèces présentent dans la plasma (éléments et niveaux peuplés) ainsi que d'en déterminer les températures d'excitation, de vibration et de rotation (dans le cas de molécules).

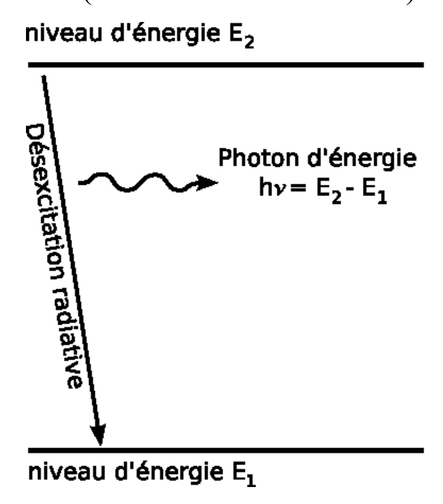



**Figure 2.6: illustration de l'émission spontanée de rayonnement d'un atome excité**

L'intensité $I_{21}$ d'une raie correspondant à une transition d'un état $E_2$ vers un état $E_1$ est donnée par la relation suivante :

$$I_{21}=C_{21} \,.\, n_2 \,.\, h \,.\, \nu_{21} \,.\, A_{21} \,.\, e^{-kL} \qquad \textbf{Eq. 2-4}$$

Les grandeurs intervenant dans cette formule sont :

- $C_{21}$, une constante faisant intervenir le volume sondé, l'angle solide d'observation, le coefficient de transmission des différents éléments optiques du montage, les caractéristiques du monochromateur (focale + fentes)
- $n_2$, la densité du niveau supérieur de la transition
- $A_{21}$, le coefficient d'Einstein d'émission spontané.
- $e^{-kL}$, ce terme correspond à la réabsorption du rayonnement par le milieu. Il vaut 1 dans le cas d'un milieu optiquement mince, hypothèse faite dans notre cas.

Cette expression montre la proportionnalité qui existe entre l'intensité et la densité du niveau supérieur $n_2$. Cependant, la difficulté à déterminer le coefficient $C_{21}$ rend le calcul de la densité du niveau $n_2$ approximatif. De plus, les niveaux radiatifs représentent généralement une faible proportion des éléments présents dans la décharge (du fait de leur temps de vie très court) contrairement aux états fondamentaux et métastables dont les densités ne peuvent pas être déterminées par cette technique.

Les mesures de spectroscopie optique d'émission ont été réalisées avec un spectromètre Jobin-Yvon HR 460. La distance focale de cet appareil est de 460 mm et le réseau utilisé comporte 1200 traits.$mm^{-1}$. Le montage optique utilisé étant en quartz a permis la détection de raies comprises entre 180 nm et 950 nm. Deux détecteurs sont montés sur ce spectromètre, une barrette CCD et un photo-multiplicateur. La fonction d'appareil du spectromètre est présentée en Figure 2.7.

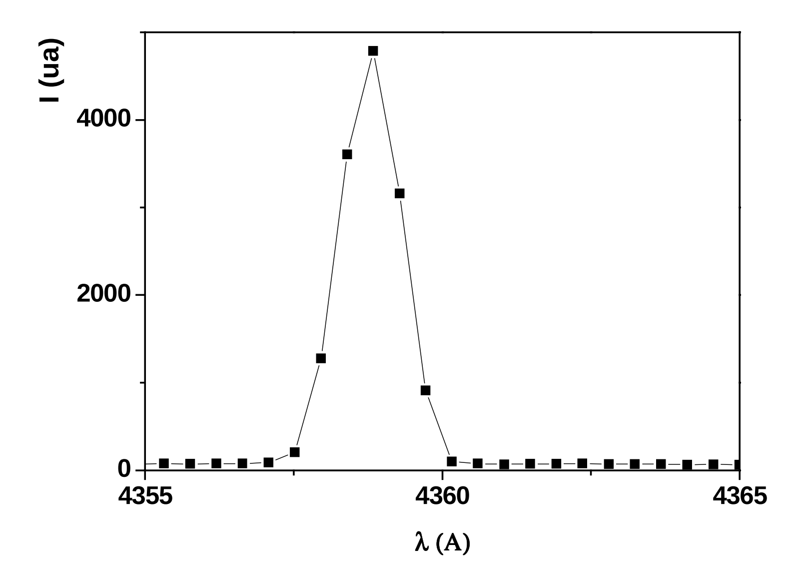



**Figure 2.7: Fonction d'appareil du monochromateur HR460 pour une ouverture de fente de 100 µm avec la barrette CCD comme détecteur.**

## II.2.3. Spectroscopie d'absorption résonnante

### *II.2.3.a. Principe*

Comme nous venons de le voir, la spectroscopie d'émission permet l'identification des espèces présentes dans le plasma et l'obtention d'informations qualitatives sur le comportement de celles-ci en fonction des paramètres de la décharge. Néanmoins, elle reste impuissante pour la détermination des densités des niveaux majoritairement peuplés, à savoir les niveaux fondamentaux et métastable des espèces ioniques ou neutres.

La spectroscopie d'absorption résonnante est une technique qui permet de déterminer les densités absolues des espèces présentes dans la décharge. Elle consiste à comparer l'intensité d'un rayonnement incident $I_0$ à celle transmise $I_T$ après la traversée d'un milieu absorbant, dans notre cas un plasma.

Pour l'analyse de la vapeur de cuivre de notre plasma, nous avons utilisé une lampe à cathode creuse de cuivre comme source de rayonnement. Les raies ainsi émises par la lampe peuvent être absorbées par les atomes de cuivre du plasma (puisque les niveaux d'énergie des transitions sont les mêmes)

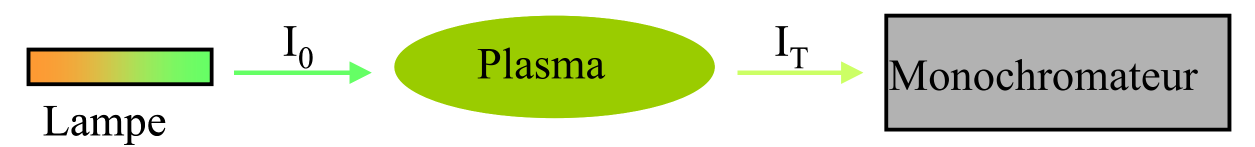



**Figure 2.8: Schéma de principe de la technique de spectroscopie d'absorption résonante**

La relation entre l'intensité émise et l'intensité transmise peut se mettre sous la forme d'un développement en série entière. Cette formulation suppose néanmoins que les profils des raies sont des gaussiennes. Cette condition est remplie lorsque d'une part, les atomes sur lesquels la mesure est effectuée sont majoritairement thermalisés, et d'autre part s'il n'y a pas

d'absorption des raies émises par les atomes présents dans la lampe. Le développement est le suivant [50] :

$$A = 1 - \frac{I_T}{I_0} = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{(k_0 L)^m}{m!(1 + m\alpha_2)^{1/2}} \quad \textbf{Eq. 2-5}$$

Les paramètres intervenants dans cette relation sont :

- L, la longueur d'absorption, qui correspond à la longueur effective sur laquelle le rayonnement incident est absorbé. Le milieu absorbant est considéré homogène sur toute cette longueur.
- K0, le coefficient d'absorption qui dépend de la densité n d'atome sur le niveau inférieur de la transition considérée ainsi que de la force d'oscillateur de cette même transition. Ce coefficient s'exprime par la relation suivante :

$$k_0 = \frac{8{,}25.10^{-13}.f.n}{\Delta\sigma_D} \quad \textbf{Eq. 2-6}$$

Dans cette relation, le terme $\Delta\sigma_D$ représente la largeur doppler à mi-hauteur de la raie d'absorption considérée, elle est exprimée par :

$$\Delta\sigma_D (cm^{-1}) = \frac{7{,}16.10^{-7}}{\lambda(cm)} \sqrt{\frac{T_{plasma}(K)}{M\,(amu)}} \quad \textbf{Eq. 2-7}$$

où M correspond à la masse atomique de l'espèce sondée et $T_{plasma}$ à la température de cet élément. Dans l'hypothèse de particules thermalisées, on a : $T_{plasma} = T_{Cu} = T_{Ar}$.

- $\alpha^2$, le rapport entre la largeur Doppler d'émission dans la lampe et la largeur Doppler d'absorption par les éléments du plasma. Ce rapport de largeurs se réduit au rapport des températures respectives (n'ayant de sens que si les atomes sont thermalisés) :

$$\alpha^2 = \frac{T_{lampe}}{T_{plasma}} \quad \textbf{Eq. 2-8}$$

L'absorption A se trouve dans l'eq (tant) sous la forme d'un polynôme en *m* dont il est possible de déterminer les racines en utilisant un code informatique itératif. L'obtention de ces racines nécessite néanmoins la connaissance des températures du cuivre dans la lampe et dans le plasma.

### *II.2.3.b. Montage et protocole expérimental*

Les mesures de spectroscopie d'absorption résonnante sont destinées dans cette étude à déterminer le taux d'ionisation de la vapeur de cuivre et l'influence des paramètres de décharge sur celui-ci. Par conséquent, le banc qui a été conçu, présenté en Figure 2.9, ne permet pas l'étude spatiale du plasma. Le volume sondé correspond à un cylindre de longueur L, distance entre les deux hublots du réacteur, et de diamètre d=0,8 mm correspondant à l'ouverture du diaphragme utilisé sur la ligne optique. La zone étudiée se situe 1 cm en dessous de la boucle d'ionisation.

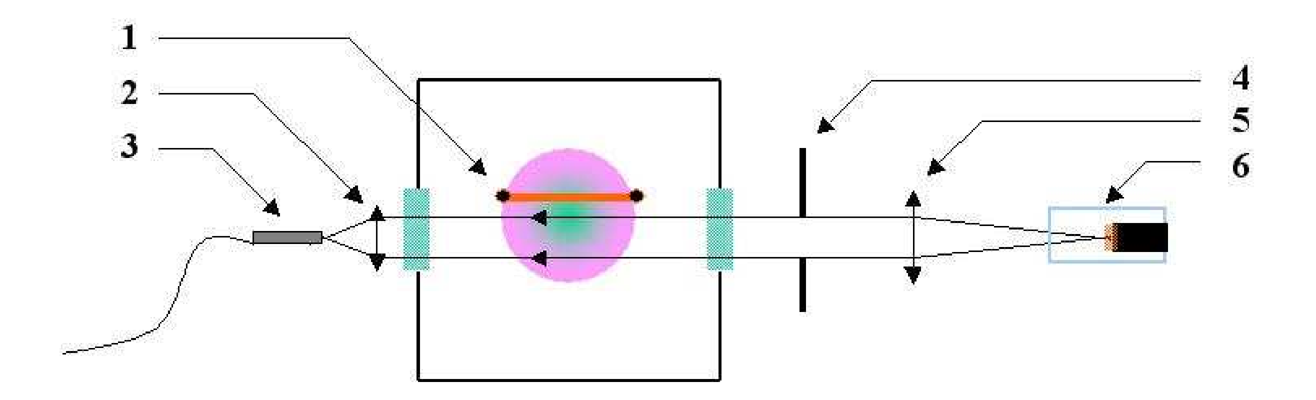



**Figure 2.9: Schéma du montage optique de spectroscopie d'absorption résonante. 1 : Boucle RF. 2 : Lentille en quartz de distance focale 10 cm. 3 : Fibre optique en quartz. 4 : Diaphragme de 8 mm de diamètre. 5 : Lentille en quartz de 15 cm de distance focale. 6 : Lampe à cathode creuse de cuivre avec enveloppe en quartz et remplie de Néon.**

La source de rayonnement employée pour les mesures d'absorption est une lampe à cathode creuse de cuivre (Photron, Perkin Elmer, P 914Q). Elle dispose d'une enveloppe en quartz et est remplie de Néon. Afin de disposer de raies ioniques, la lampe est alimentée à l'aide d'un système pulsé de haute puissance identique aux sources développées pour les procédés HPPMS [12]. Le signal électrique, dont le pulse est illustré en Figure 2.10, se caractérise par une fréquence de 100 Hz, d'un temps de pulse de 100 µs et d'une intensité de 225 mA.

La majorité des raies d'émission du cuivre une fois ionisé sont situées dans le proche ultraviolet. Ainsi, les optiques du banc de mesure (lentilles, hublots et fibre) ont été choisies en silice fondue (quartz) ce qui permet la transmission de signaux lumineux pour des longueurs d'ondes supérieures à 180 nm.

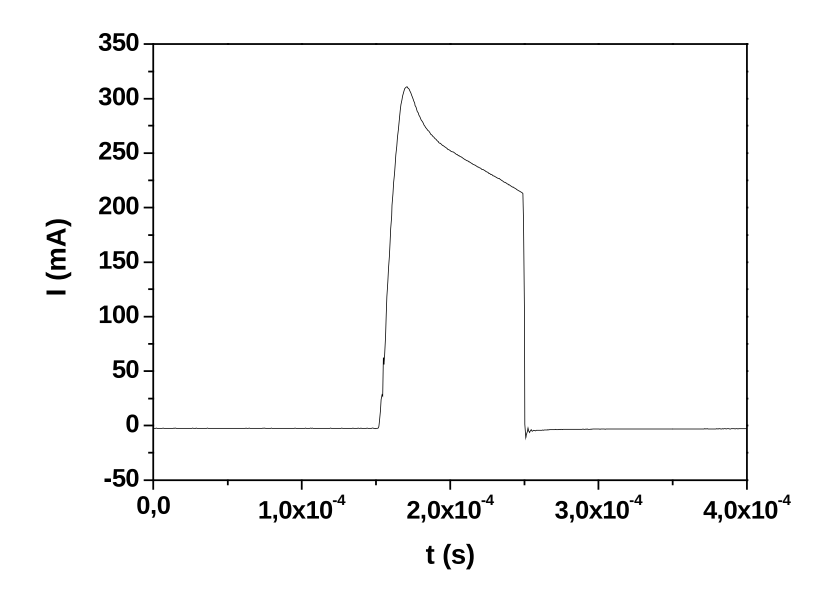



**Figure 2.10: Pulse d'alimentation de la lampe à cathode de cuivre. Fréquence: 100 Hz, Temps de pulse: 100 µs. Intensité: 225 mA.**

L'acquisition se fait en utilisant le même monochromateur que pour la spectroscopie d'émission optique. En revanche, le détecteur utilisé ici est un photomultiplicateur, ce qui permet de suivre en temps réel l'intensité de la raie étudiée. Le photo-multiplicateur est relié à un oscilloscope afin d'enregistrer le profil temporel de la raie comme l'illustre la Figure 2.11

avec les intensités incidente $I_0$ et transmise $I_T$. Les profils incidents et transmis sont ensuite normalisés (

Figure 2.12).

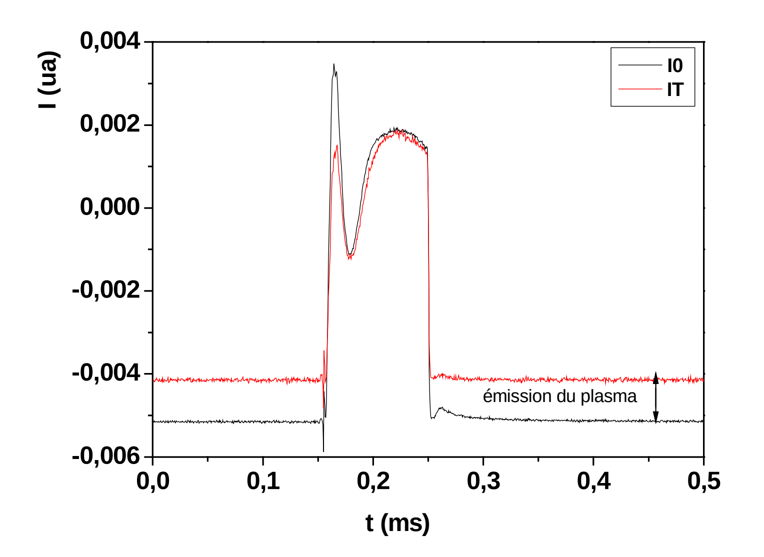



**Figure 2.11: Profils temporels des intensités incidente et transmise de la raie du cuivre neutre centrée à 324,7 nm.**

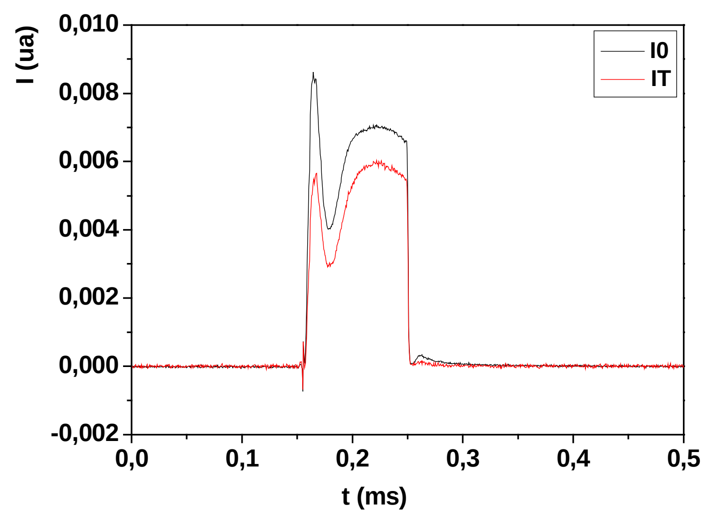



**Figure 2.12: Profils temporels normalisés des intensités incidente et transmise de la raie du cuivre neutre centrée à 324,7 nm.**

L'absorption du signal peut alors être établi (Figure 2.13) ; La valeur d'absorption retenue pour le calcul des densité est pris en fin de pulse, là où le signal est stable.

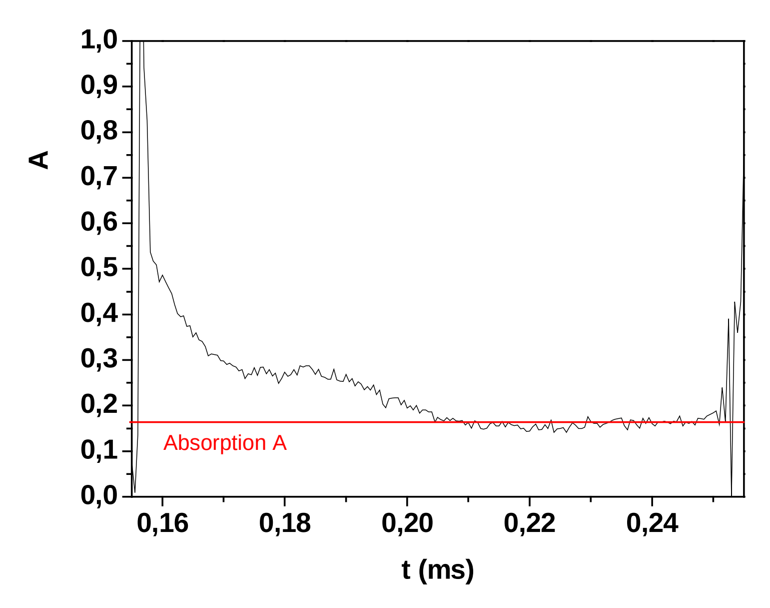



**Figure 2.13: Signal d'absorption pour la raie à 324,7nm durant le pulse d'alimentation de la lampe.**

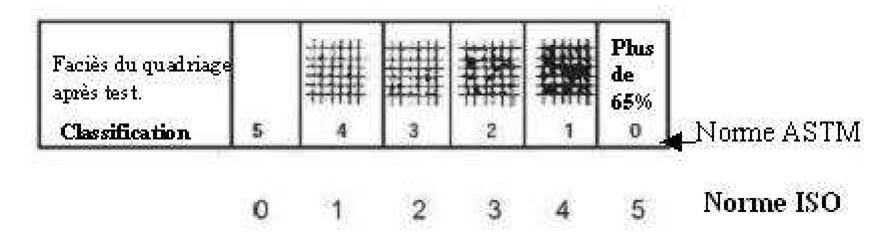
# II.3. Outils de diagnostic matériaux

Les objectifs industriels fixés pour cette étude peuvent être classés en deux catégories. La première concerne les propriétés d'adhérence entre la couche de cuivre et son substrat. La détermination de l'adhérence des films a été réalisée à l'aide d'un test normalisé ISO 2409 qui garantit la conformité des produits lors de la production industrielle. Afin de comprendre ce qui pouvait engendrer un changement de ladite adhérence, des mesures de spectroscopie de photo-électrons X ont été également menées afin d'étudier l'interface film-substrat.

La seconde catégorie concerne les propriétés électriques. La résistivité des couches a été déterminée par résistivimétrie 4 pointes. En espérant pouvoir relier cette propriété macroscopique à la microstructure des couches, des analyses de diffraction des rayons X ont également été menées.

## II.3.1. Test d'adhérence ISO 2409

Parmi les nombreuses méthodes qui permettent d'estimer l'adhérence d'une couche sur un substrat, le test d'arrachage dit de la griffe ou « peel-off test » a été retenu car il doit être satisfait pour la commercialisation des connecteurs métallisés. Ce test, décernant la certification ISO 2409, a été initialement défini pour la qualification de l'adhérence de peintures dans l'industrie automobile. Il consiste, à l'aide d'une griffe, à inciser la surface du film sous forme d'un quadrillage. Un ruban adhésif normalisé (VDLA ref 2526) est appliqué puis retiré de la surface de l'échantillon. La morphologie résiduelle est alors analysée ce qui permet de classer l'empilement couche substrat suivant 6 catégories répertoriées dans le tableau suivant :



| Faciès du quadriage après test. | | | | | | Plus de 65% | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Classification** | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 | Norme ASTM |
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | **Norme ISO** |

**Tableau 2-1: Classification de l'adhérence suivant la norme ISO 2409.**

Compte tenu du grand nombre de tests réalisé au cours de cette étude, le classement précédent n'a pas apporté une grande satisfaction pour déterminer une évolution de l'adhérence des couches. Ainsi, j'ai choisi de qualifier l'adhérence des films suivant le pourcentage de surface adhérente au regard de la surface totale testée. Nous parlerons dans la suite de ce manuscrit de « Pourcentage d'adhérence ».

## II.3.2. Spectroscopie de photo-électrons X (XPS)

La spectroscopie de photo-électrons X plus connu sous le sigle XPS a été développée dans les années 60 par l'équipe de K. Siegbahn à l'Université d'Upsalla en Suède [51]. Elle consiste à irradier un matériau avec un faisceau monochromatique de rayons X. L'énergie transmise aux atomes de surface provoque l'émission d'un électron de cœur, ce phénomène

est illustré en Figure 2.14. L'énergie des électrons émis est caractéristique du niveau dont il provient et par conséquent renseigne sur la nature chimique des éléments présents en surface.

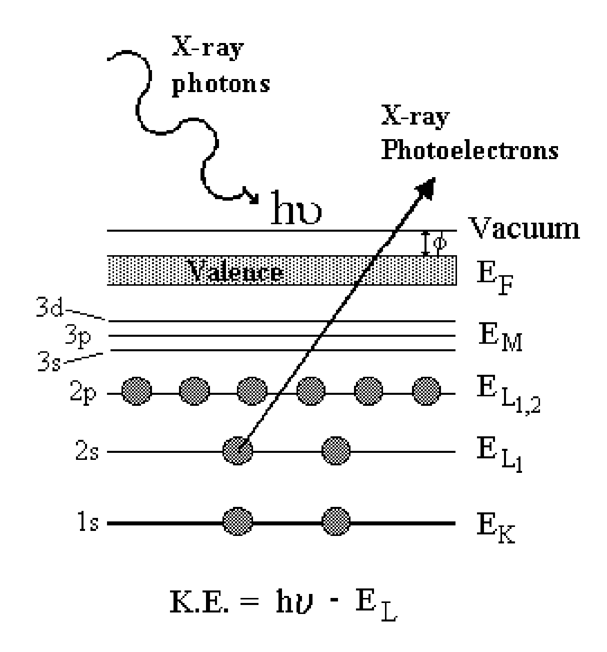



**Figure 2.14: Principe physique de la spectroscopie de photo-électrons X.**

L'énergie des différents électrons est enregistrée via un détecteur ce qui permet de dresser un spectre XPS du matériau analysé où chaque pic correspond à un élément. Un exemple de spectre est présenté en Figure 2.15. Les liaisons chimiques entre les différents éléments du matériau modifient sensiblement l'énergie des niveaux des électrons de ces atomes. On assiste alors, pour les éléments liés, à un déplacement de pic caractéristique de la nature de la liaison chimique. L'aire des pics étant proportionnelle au nombre d'un type d'atomes dans la région scannée, il est possible de déterminer la proportion de chaque élément constitutif du matériau analysé.

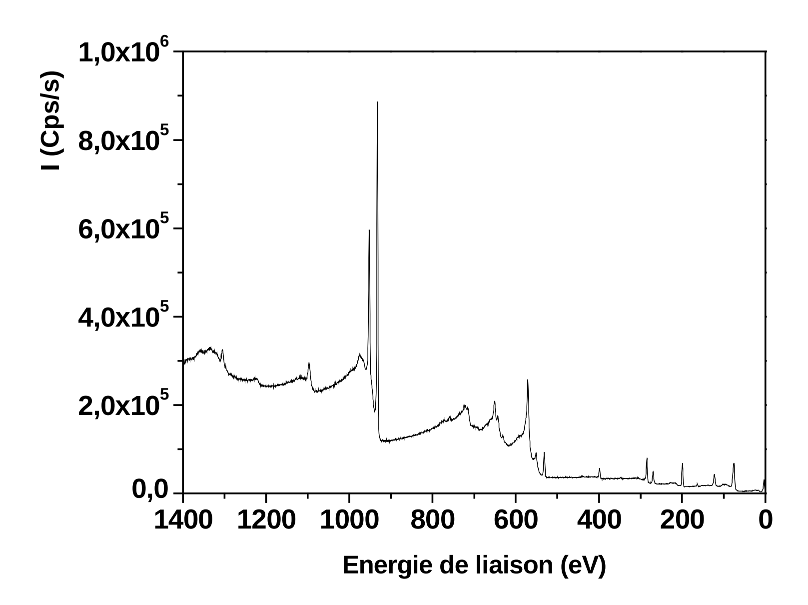



**Figure 2.15: Exemple de spectre XPS. Film de cuivre sur PPS.**

Les mesures ont été réalisées par Christophe Cardinaud à l'institut des matériaux J. Rouxel de Nantes (UMR 6502) à l'aide d'un spectromètre Axis-Ultra de chez Kratos Analytical. La source X est une source à cathode d'Aluminium. Un monochromateur permet de sélectionner la raie Kα 1486,6 eV de l'aluminium et dont la largeur spectrale est d'environ 0,3 eV. Ce spectromètre permet de sélectionner différentes surfaces d'analyse, ici une surface maximale de 300*700 µm a été choisie afin de maximiser la sensibilité de la mesure. Cette surface est analysée pour deux angles du détecteur avec la normale à la surface, θ=0° et θ=60°. La profondeur d'analyse étant limité par la profondeur d'échappement des photo-électrons, une détection à 60° aura tendance à exalter les contributions de surface.

Deux types d'acquisition ont été menés. Des spectres larges avec un pas 0,5 eV et des spectres de zone permettant l'analyse détaillée de certains pics avec un pas de 0,1 eV.

## II.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique permettant de déterminer la structure cristalline d'un matériau, sous forme de poudre ou de solide. La structure cristalline caractérise la répartition des atomes sous forme de réseau. Le réseau cristallin est constitué d'un empilement de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. La distance d qui sépare les deux plans cristallins, est caractéristique de la structure du matériau. Lorsqu'un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ atteint un matériau cristallisé, il est diffracté dans une direction propre à une famille de plans réticulaires du matériau. L'angle θ fait entre cette direction et la surface de l'échantillon à analyser est relié à la distance entre plans réticulaires du cristal par la loi de Bragg illustrée en Figure 2.16:

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda \quad \textbf{Eq. 2-9}$$

où $n$ est un nombre entier correspondant à l'ordre de la réflexion.

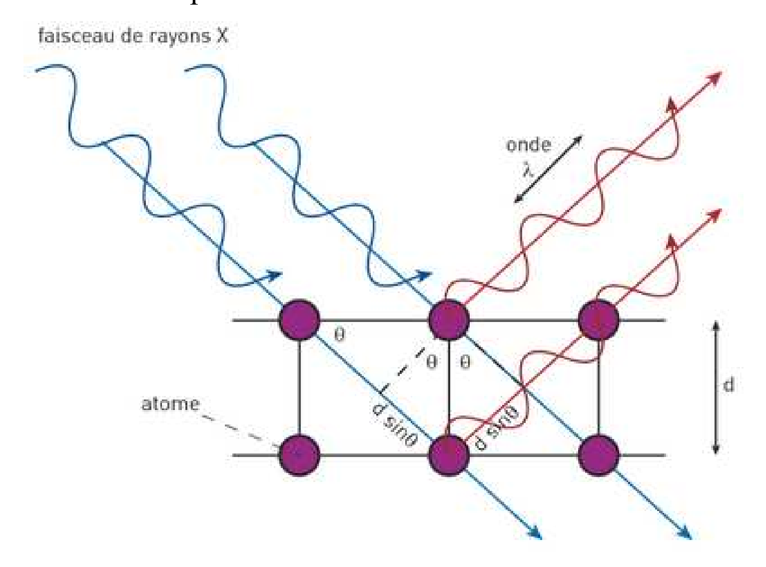



**Figure 2.16: Phénomène de diffraction d'une onde électromagnétique sur les atomes d'un cristal.**

Les analyses par diffraction de rayons X ont été réalisées à l'aide d'un montage Bragg-Brentano sur un appareil théta-théta 9 axes Bruker-AXS D8 Advance. Elles ont été menées en étroite collaboration avec Renato Bisaro au centre de recherche de Thales (campus polytechnique). Le faisceau incident intense est issu d'une anode de cuivre à foyer fin (0,4mm × 12 mm) d'un miroir parabolique et presque parallèle (divergence 0,03 degré). La divergence

du faisceau a été limitée dans le plan d'incidence par une fente d'entrée de 1 mm . Après diffraction sur l'échantillon, aucune fente d'analyse ne limite le faisceau diffracté qui se réfléchit sur un monochromateur arrière courbe en graphite pyrolithique avant d'être détecté par un scintillateur. La divergence hors du plan d'incidence est limitée avant et après l'échantillon par des fentes de Soller. La résolution de la mesure est de 0,01°. Un spectre caractéristique d'un film mince de cuivre obtenu avec cet appareillage est présenté en Figure 2.17:

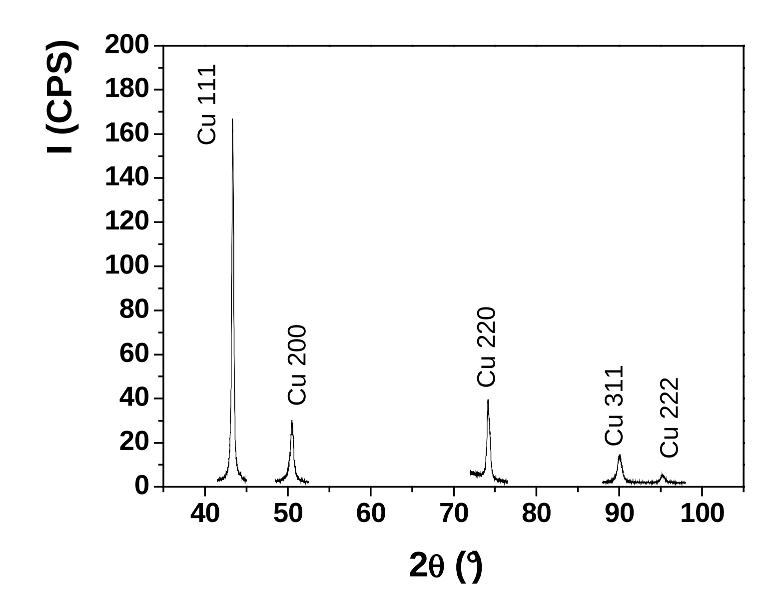



**Figure 2.17: Exemple de diffractogramme d'un film de cuivre.**

Outre la détermination des phases cristallines, obtenue après indexation des raies et comparaison à une base de donnée, plusieurs analyses mathématiques permettent de calculer la taille des cristallites composant le matériau.

La première méthode permettant d'estimer une taille moyenne de cristallite consiste à utiliser la formule de Scherrer. Celle-ci s'applique en faisant l'hypothèse que la largeur des profils de diffraction est uniquement liée à la taille des grains. Ainsi, l'élargissement lié aux micro-contraintes inter granulaires est négligé. Cette relation se présente sous la forme suivante :

$$\beta = K_S \frac{\lambda}{l.\cos(\theta)}$$ **Eq. 2-10**

Dans cette expression, β est la largeur intégrale des profils (quotient de l'aire sur l'intensité maximum du pic). l est une dimension linéaire (longueur de cohérence) de la particule dans la direction normale aux plans diffractant. Cette grandeur peut être considéré comme le diamètre des cristallites si celles-ci présentent une forme sphérique ; des clichés réalisés par microsonde sur nos échantillons (Figure 2.18) permettent d'assumer cette hypothèse. Ks est un facteur de forme des cristallites (Ks=1,0747 pour une sphère). Dans nos calculs, nous avons néanmoins choisi une valeur de Ks=1,05 qui permet de minimiser l'erreur faite sur la taille lorsque sa forme n'est pas déterminée comme l'ont montré Klug et Alexander en 1974 [52].

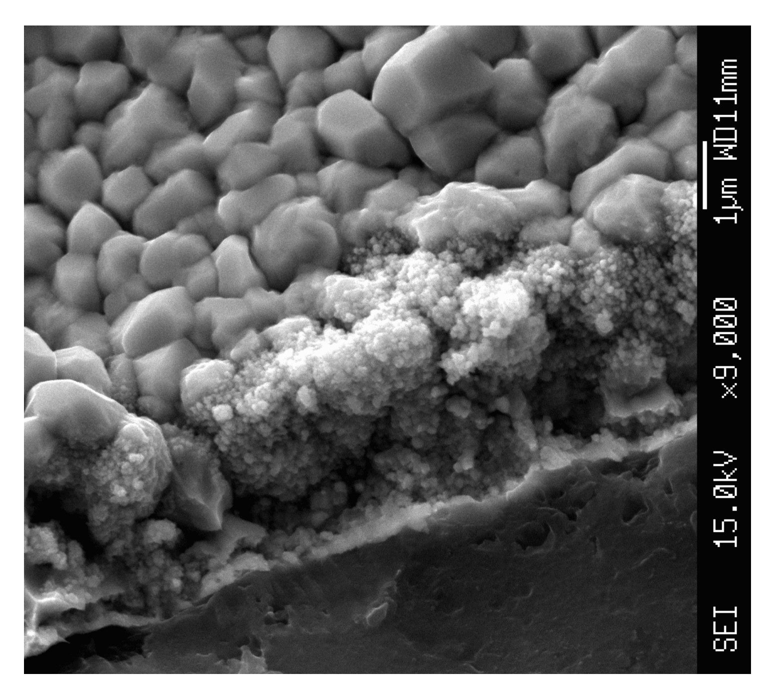



**Figure 2.18: Cliché d'un dépôt de cuivre sur PPS réalisé par microscopie électronique (micro-sonde) illustrant la forme quasi-sphérique des cristallites de cuivre. Conditions d'élaboration : P=5Pa, $I_{Mag}$=500mA, $P_{RF}$=100W)**

La Seconde méthode, dite de Warren Averbach, est plus complexe [53]. Son principe d'utilisation est particulièrement bien illustré dans son cours de diffraction des rayons X par Renato Bisaro [54]. En tenant compte de la forme pics de diffraction, elle sépare la contribution Gaussienne liée à la taille des cristallites de la contribution Lorentzienne liée aux contraintes inter-réticulaires. Il est alors possible, de déterminer la distribution en taille de cristallite et les contraintes associées. Cependant, pour être mise en œuvre, elle nécessite de disposer de deux pics de diffraction, un principal et son harmonique. Ainsi, cette technique ne permet pas de faire l'analyse de l'intégralité des familles de plans du matériau. Comme le montre le diffractograme précédent, seule l'étude des grains orientés suivant les directions cristallographiques (111) et (222) a pu être entreprise.

## II.3.4. Résistivimétrie 4 pointes

La résistivité constitue, pour l'application visée, la principale propriété intrinsèque à optimiser sur les films de cuivre. La résistivimétrie 4 pointes est une méthode adaptée à la mesure de conduction électrique des films minces.

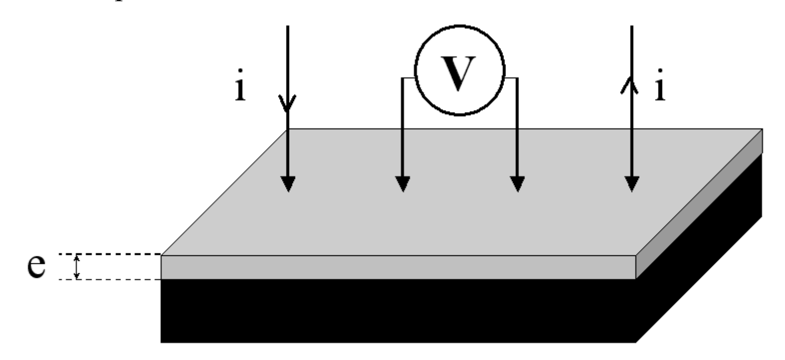



**Figure 2.19: Vue schématique de la mesure de résistivimétrie 4 pointes.**

Quatre pointes équidistantes sont posées à la surface d'un film d'épaisseur e. Un courant i est appliquée entre les électrodes externes et la tension V entre les deux centrales est relevée. La résistivité ρ peut alors être déterminée par la relation suivante [55]:

$$\frac{V}{i}=K\frac{\rho}{e} \quad \text{Eq. 2-11}$$

Le coefficient K dépend de la géométrie du système de mesure. Lorsque les quatre pointes sont alignées et si l'épaisseur du film est négligeable devant ses autres dimensions, celui-ci équivaut à :

$$K=\frac{\pi}{\ln 2} \quad \text{Eq. 2-12}$$

En revanche, des corrections sur ce coefficient doivent être apportées lorsque l'épaisseur des couches est inférieure au micron comme l'ont montré expérimentalement M. Yamashita et M. Agu [56].

Le montage utilisé au LPGP est constitué d'une sonde cylindrique Jandel présentant des pointes de 400 µm de diamètre et un espacement de 500 µm entre celles-ci. Le courant est délivré par une source Keithley 2400. La tension est mesurée à l'aide d'un nanovoltmètre Keithley 2182A/E. Au cours de cette thèse, des substrats de nature différentes (Si et PPS) ont été utilisés. Les mesures de résistivité n'ont pas montré de différences selon le substrat employé.

## II.3.5. Autres mesures

### *II.3.5.a. Température*

Le porte échantillon monté dans le réacteur ne possède pas de système permettant le contrôle de température. Or, la température de surface peut jouer un rôle cruciale quant à la croissance des couches minces, régissant notamment la mobilité des atomes présent en surface.

L'emploi de pastilles thermosensibles pour la mesure de température est la solution qui a semblé techniquement la plus adaptée. En effet, l'emploi de thermocouples montés dans le porte échantillon aurait imposé de grosses modifications sur le porte échantillon, et n'aurait fourni qu'une mesure de la température de celui-ci, pas celle de la surface du substrat. La pyrométrie infrarouge nécessite quant à elle de connaître l'émissivité du matériau analysé, or celle ci n'est pas identique en fonction des conditions d'élaboration du dépôt. De plus, la vapeur de cuivre se dépose sur les hublots, modifiant ainsi la transmission de rayonnement vers le pyromètre.

Les pastilles thermosensibles utilisées permettent une mesure allant de 60 °C à 240 °C avec un pas de 5 °C. La précision de la mesure affichée par le fabricant est de 6% de la température haute de la pastille. Un exemple de pastille est présenté en Figure 2.20.




**Figure 2.20 : Exemple de pastille thermosensible.**

### *II.3.5.b. Epaisseur des couches*

La mesure d'épaisseur des films est réalisée en utilisant un échantillon de silicium dont une partie est recouverte d'un masque. Après dépôt, le masque est retiré laissant apparaître la surface du substrat nue. Une mesure de profilométrie est alors effectuée à l'aide d'un profilomètre Veeco Dektak 6M d'1 nm de précision verticale afin de connaître la hauteur de la marche.

Plusieurs moyens peuvent être employés pour réaliser le masque. Initialement, nous utilisions un film adhésif de cuivre, cependant, la chaleur dégagée par la plasma conduit à la diffusion de la colle durant la phase de dépôt ce qui engendre une forte pollution du film. Ainsi, nous avons été amené à usiner un masque en cuivre et à la maintenir mécaniquement sur l'échantillon.

Ce chapitre était destiné à présenter le matériel et les techniques utilisés au cours du projet Depoplasma pour le diagnostic de la phase gazeuse et des matériaux réalisés. Le suivant concerne l'étude du fonctionnement procédé IPVD et de la phase plasma.

# Chapitre 3 : ETUDE DE LA DECHARGE

Le procédé IPVD utilisé pour cette étude est destiné à ioniser la vapeur de cuivre émise par le magnétron via un plasma couplé inductivement (ICP). Ce plasma est généré par une boucle de cuivre alimentée en radio-fréquences.

Dans un premier temps, nous étudierons l'influence du couplage du plasma ICP sur différents potentiels de la décharge ainsi que sur l'émission de certaines raies du cuivre. Une fois la meilleure configuration électrique de la ligne de puissance RF retenue, celle engendrant la plus faible perte de puissance, des mesures par sonde de Langmuir seront réalisées sur le plasma ICP afin de déterminer notamment les densités et températures électroniques ainsi que leur fonctions de distribution en énergie.

Une analyse optique du plasma IPVD sera alors menée à l'aide d'une part de spectroscopie d'absorption résonante puis de spectroscopie d'émission optique. Ces mesures ont été menées afin d'analyser le comportement des espèces lourdes du plasma : argon et cuivre neutre ou ionisé.

## III.1. Influence du couplage électrique de la boucle RF.

Lors de la présentation du réacteur, il a été mentionné la présence d'une capacité de découplage $C_0$ montée entre l'antenne RF et la masse. Celle-ci a été définie par J.C.Imbert [32] suite aux travaux menés par Suzuki [57, 58] concernant les transferts de puissance dans les décharges ICP. Elle a pour fonction de limiter les pertes de puissances liées au couplage capacitif entre la puissance RF et le plasma. Dans un premier temps, nous présenterons ces études sans toutefois en détailler les calculs. Nous déterminerons ensuite la valeur de la capacité de blocage la mieux adaptée au réacteur du LPGP. Enfin, nous exposerons les résultats des mesures électriques et optiques menées en employant ou non la capacité $C_0$.

### III.1.1. Modèle électrique du circuit RF.

#### *III.1.1.a. Modèles des couplages inductif et capacitif.*

***Le couplage inductif :***

La modélisation du plasma ICP est réalisée pour une géométrie annulaire comme le montre la Figure 3.1. L'antenne RF est une boucle de longueur $l_b$, de rayon a et dont le rayon du tube la constituant est noté $r_b$. L'épaisseur de la gaine électrostatique est notée d.

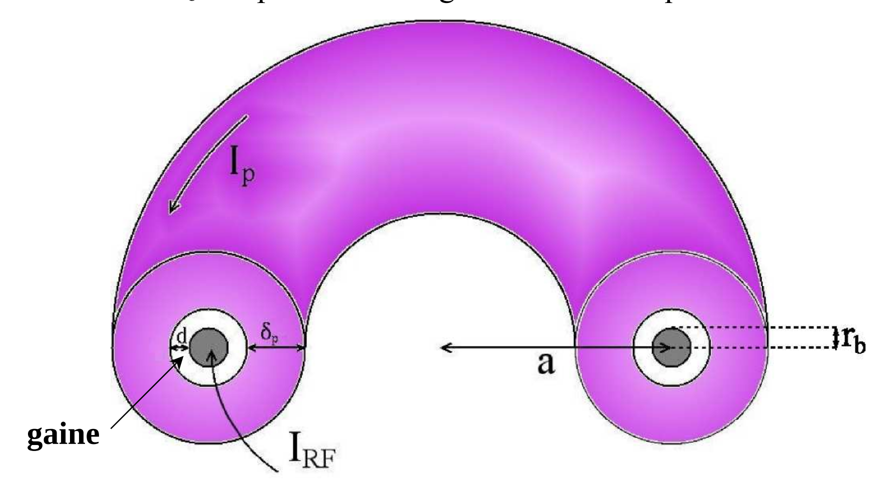



**Figure 3.1: Géométrie de la boucle retenue pour la modélisation électrique.**

Identiquement à un transformateur électrique, la circulation d'un courant $I_{RF}$ dans la boucle (primaire) induit un courant électronique $I_P$ dans le plasma qui fait office de secondaire via une inductance mutuelle notée M. Le circuit équivalent de la boucle RF est considéré pour la modélisation comme la mise en série d'une résistance $R_a$ et d'une inductance $L_a$ tandis que la boucle de courant dans le plasma affiche une résistance $R_P$, une inductance $L_G$ et une inductance inertielle des électrons $L_e$. Le modèle équivalent du couplage inductif est présenté en Figure 3.2.

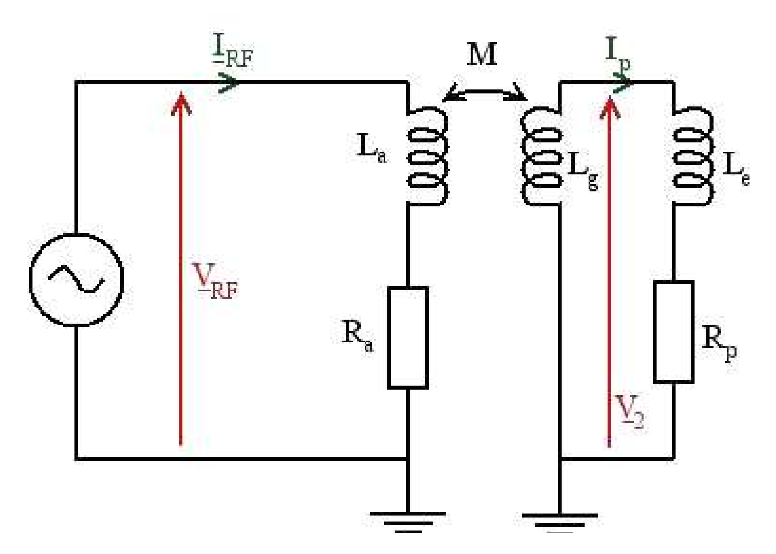



**Figure 3.2: Modèle équivalent du couplage inductif.**

L'efficacité du transfert de puissance en mode inductif est déterminée en appliquant le principe fondamental de la dynamique aux électrons circulant dans le plasma :

$$m_e.n_e.\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}=e.n_e.E-m_e.n_e.\nu_m.\vec{v} \qquad \textbf{Eq. 3-1}$$

Dans cette équation, $\nu_m$ représente la fréquence de transfert de quantité de mouvement aux électrons, $n_e$, $m_e$ et $\vec{v}$ sont respectivement la densité électronique et la masse et la vitesse des électrons, enfin E correspond au champ électrique présent dans la plasma. Les collisions des électrons sur les neutres les ralentissent et ce phénomène peut s'identifier à une résistance s'opposant au passage du courant. Cette résistance plasma $R_p$ conduit au chauffage ohmique. D'autre part, un transfert de quantité de mouvement par l'intermédiaire des oscillations de la gaine conduit au chauffage stochastique [59]. Pour prendre en compte le chauffage stochastique [60], la fréquence doit être remplacée par une fréquence effective prenant en compte le chauffage stochastique et le transfert de quantité de mouvement : $\nu_{eff} = \nu_m + \nu_{stoc}$. D'après les valeurs numériques calculées dans [58], pour une température électronique de 3 eV, à une pression de 2 mTorr, les processus collisionnels sont négligeables devant les processus stochastiques pour une densité électronique de $10^{11}$ $cm^{-3}$.

L'inductance inertielle $L_e$ des électrons est définie par :

$$L_e=\frac{m_e.l}{e^2.n_e.S} \qquad \textbf{Eq. 3-2}$$

tandis que la résistance plasma $R_p$ s'écrit :

$$R_p=\frac{m_e.l.\nu_m}{e^2.n_e.S} \qquad \textbf{Eq. 3-3}$$

Les pertes de puissance dans le circuit s'effectuent au travers des éléments réactifs, à savoir les pertes ohmiques via la résistance $R_a$ : $P_{pertes} = R_a I_{RF}^2$.

La puissance absorbée par le plasma correspond à celle dépensée pour le transfert de quantité de mouvement aux électrons du plasma. Elle est dissipée au travers de la résistance $R_p$ : $P_{ind} = R_p I_p^2$.

En déterminant de manière analytique les courants $I_p$ et $I_{RF}$ à l'aide du modèle électrique équivalent, il est alors possible d'exprimer l'efficacité du transfert de puissance en mode inductif $\xi_{ind}$:

$$\xi_{ind} = \frac{P_{ind}}{P_{RF}} = \frac{P_{ind}}{P_{ind} + P_{pertes}} = \frac{\alpha . n_e}{\beta + \alpha . n_e} \qquad \textbf{Eq. 3-4}$$

avec $\alpha$ et $\beta$ définis par :

$$\alpha = e^2 . S . \nu_{eff} . M^2 . \omega^2 \qquad \textbf{Eq. 3-5}$$

$$\beta = R_a . m_e . l_b \qquad \textbf{Eq. 3-6}$$

Il apparaît que l'efficacité de transfert est une fonction croissante de la densité électronique.

### *Le couplage capacitif*

Le mode de couplage capacitif résulte d'une fuite de courant dans la gaine qui se forme autour de la boucle RF. La gaine est alors modélisée par la mise en série d'une résistance $R_s$ (pour rendre compte de la perte de puissance) et d'une capacité $C_s$ (pour rendre compte de la présence de deux surfaces conductrices séparées par une zone d'espace quasiment isolante). D'après M.A. Liebermann [59], les pertes dans la gaine sont principalement dues aux processus stochastiques. La résistance équivalente vaut :

$$R_S = \frac{m_e \langle v_e \rangle}{e^2 . n_e . A_S} \qquad \textbf{Eq. 3-7}$$

Dans cette expression, $A_S$ représente la surface de la gaine soit : $A_S = 4\pi^2 d.a$ (cf Figure 3.1). La puissance dissipée par les ions est négligée. Concernant le modèle électrique du mode capacitif, une partie du courant circule dans la boucle RF, et une partie du courant passe dans la gaine. Le modèle équivalent résulte donc de la mise en parallèle du circuit équivalent à la boucle ($R_a$ et $L_a$) et du circuit équivalent à la gaine ($R_s$ et $C_s$). Le schéma électrique est présenté sur la Figure 3.3

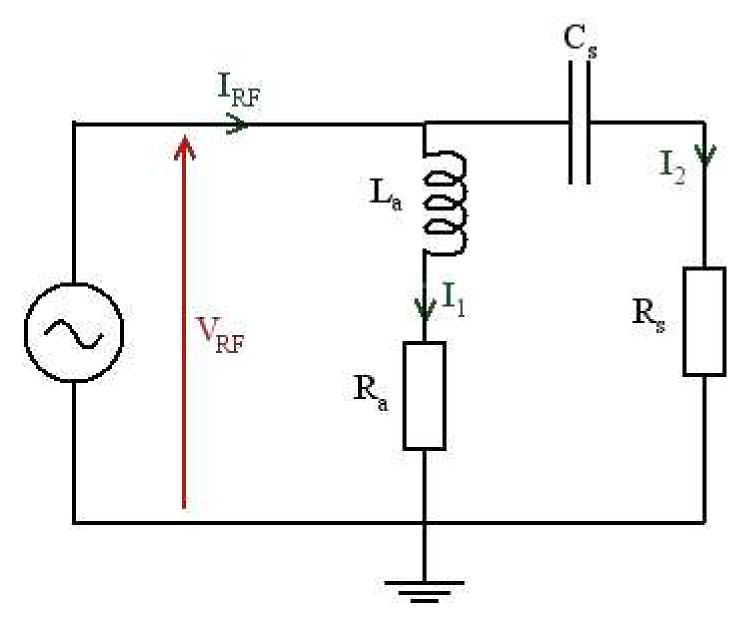



**Figure 3.3: modèle électrique équivalent du couplage capacitif de la boucle.**

La puissance transférée aux électrons pour le couplage capacitif est dissipée au travers de la résistance $R_S$. Elle s'exprime par : $P_{capa}=R_sI_2^2$.

De la même manière que pour le couplage inductif, le transfert de puissance en mode capacitif est déterminé après le calcul des courants via le modèle équivalent. Il s'exprime par :

$$\xi_{ind}=\frac{P_{capa}}{P_{RF}}=\frac{P_{capa}}{P_{capa}+P_{pertes}}=\frac{\alpha}{\alpha+\beta.n_e} \quad \textbf{Eq. 3-8}$$

avec les termes suivants :

$$\alpha=m_e<v_e>C_s^2.\omega^2 \quad \textbf{Eq. 3-9}$$

$$\beta=\frac{R_a.e^2.A_s}{L_a^2.\omega^2} \quad \textbf{Eq. 3-10}$$

Il apparaît donc que l'efficacité de transfert de puissance en mode capacitif $\xi_{capa}$ est une fonction décroissante de la densité électronique : plus la puissance RF est élevée, donc plus la densité électronique est élevée et plus le transfert de puissance par l'intermédiaire du mode capacitif diminue dans le cas d'une boucle.

### *III.1.1.b. Limitation du couplage électrostatique. Détermination de la capacité de découplage.*

Les deux modèles électriques présentés ci-dessus permettent de calculer de manière approchée l'efficacité du transfert de puissance en mode capacitif et en mode inductif. Toutefois, ces modèles sont incomplets pour rendre compte finement du couplage électrostatique entre la boucle et le plasma. Il est nécessaire d'utiliser un modèle de ligne de transmission pour rendre compte du fonctionnement de la boucle. Le schéma électrique caractéristique d'un tel modèle est présenté sur la Figure 3.4. Les grandeurs r, l et c représentent respectivement les résistances, inductance et capacité linéique de la ligne de transmission, c'est-à-dire de la boucle RF (de longueur $l_b$) dans notre cas. Si maintenant nous intégrons ce modèle électrique pour représenter la boucle dans le schéma complet de notre réacteur, le schéma équivalent devient tel que présenté sur la Figure 3.5. Chaque élément de circuit identique représente alors une longueur dx de la boucle RF. Sur ce schéma, $C_0$ représente la capacité terminant la boucle RF. Cette capacité est infinie dans le cas d'une boucle RF directement reliée à la masse. Les deux éléments $R_p$ et $C_s$ sont placés, de même que précédemment, pour représenter les pertes de puissance dans le plasma et la capacité de la gaine.

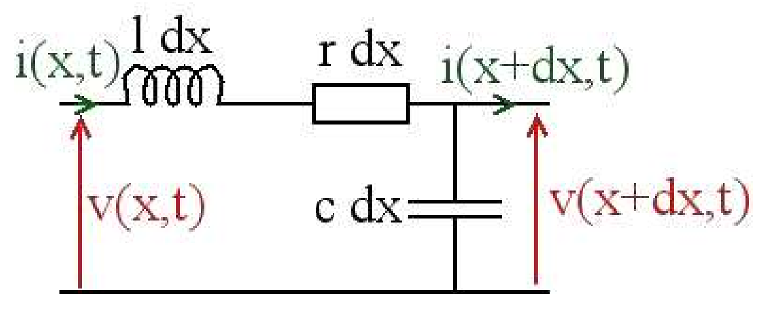



**Figure 3.4: Modèle électrique de la ligne de transmission à constantes réparties.**

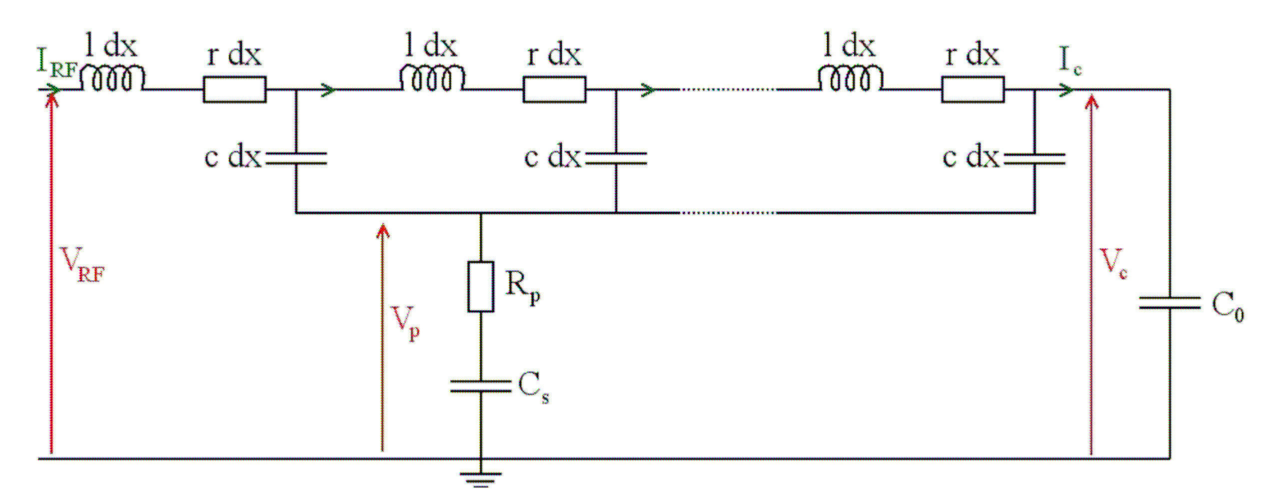



**Figure 3.5: Modèle électrique équivalent à la boucle RF.**

La valeur de la capacité de découplage $C_0$ à un impact direct sur le fonctionnement de la décharge RF. Un choix judicieux de cette capacité $C_0$ permet de faciliter le passage du couplage capacitif vers un couplage principalement inductif à faible puissance. A partir du modèle électrique équivalent de la boucle, J.C. Imbert [32] définit une relation servant à calculer de manière approchée la valeur idéale de la capacité de découplage $C_0$ (en considérant l'inductance L de la boucle et la pulsation RF :

$$C_0 = \frac{2}{L.\omega^2} \qquad \textbf{Eq. 3-11}$$

Où l'inductance L de la boucle est calculée de la manière suivante avec la permittivité de l'air µ, le rayon de la spire a et le rayon du tube $r_b$ :

$$L = \mu.R\left(\ln\left(\frac{8a}{r_b}\right) - 2\right) \qquad \textbf{Eq. 3-12}$$

La boucle montée dans le réacteur utilisé pour cette étude présente un rayon de 4 cm et un rayon de tube de 1,5mm. Ainsi, la capacité de découplage idéale pour cette antenne est de 1455 pF. Néanmoins, pour des raisons de simplicité technique, la capacité de découplage employée présente une valeur de 1560 pF.

## III.1.2 Couplage et potentiels électriques.

Dans un premier temps, observons l'influence du couplage de la boucle sur le potentiel flottant du plasma. La mesure de la tension est réalisée à l'aide d'un oscilloscope Tektronix TDS 380 et d'une sonde TEK P5100 reliée au porte échantillon. La résistance élevée permet de ne tirer qu'un courant négligeable ce qui assure la mesure très approchée du potentiel flottant.

### *III.1.2.a. Potentiel flottant $V_f$.*

Les Figure 3.6 et Figure 3.7 représentent, pour deux pressions respectives de 5 et 13 Pa, l'évolution du potentiel flottant en fonction de la puissance RF appliquée à la boucle et du courant magnétron (0, 300 et 500 mA).

Le comportement du plasma vis à vis du potentiel flottant est sensiblement différent si le magnétron fonctionne ou non. Pour chaque courant, il y a d'abord une augmentation rapide du

potentiel $V_f$ avec la puissance RF lorsque celle-ci est inférieure à 80 W (à Ptot = 5 Pa). Ce régime correspond à un couplage capacitif de l'antenne.

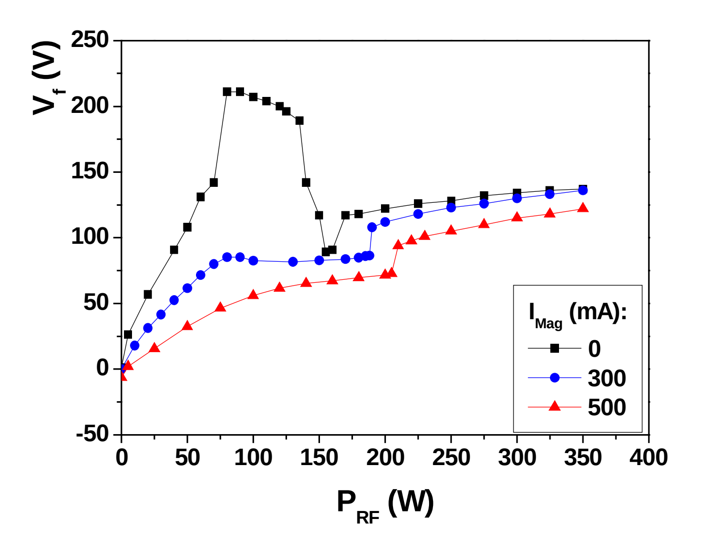



**Figure 3.6: Evolution du potentiel flottant $V_f$ en fonction de $P_{RF}$. Pression 5 Pa, Boucle à la masse.**

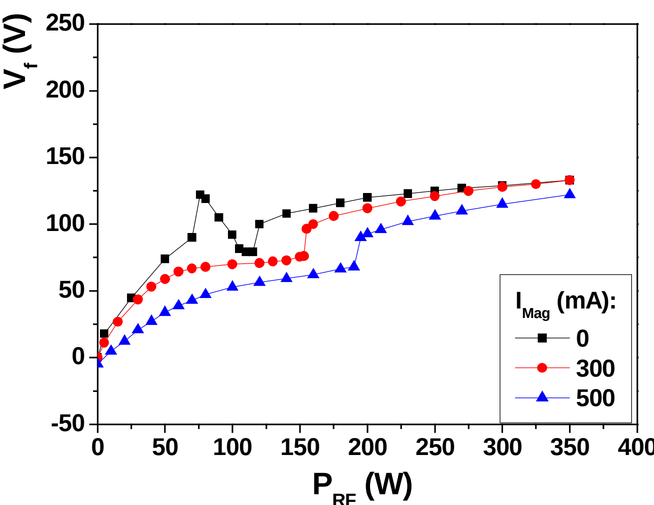



**Figure 3.7: Evolution du potentiel flottant $V_f$ en fonction de $P_{RF}$. Pression : 13 Pa, Boucle à la masse.**

Ensuite, tant que la décharge magnétron n'est pas allumée ($I_{Mag}$ = 0 mA), un « plateau » apparaît entre 80 et 150 W à une valeur $V_f \sim$ 200V. Durant cette phase, nous avons pu observer une disparition (diminution de l'épaisseur) de la gaine le long de l'antenne à mesure que la puissance RF continue d'augmenter. La puissance RF, qui apparaît par la branche de l'antenne reliée au générateur, est absorbée par le plasma. La Figure 3.8 illustre ce phénomène :

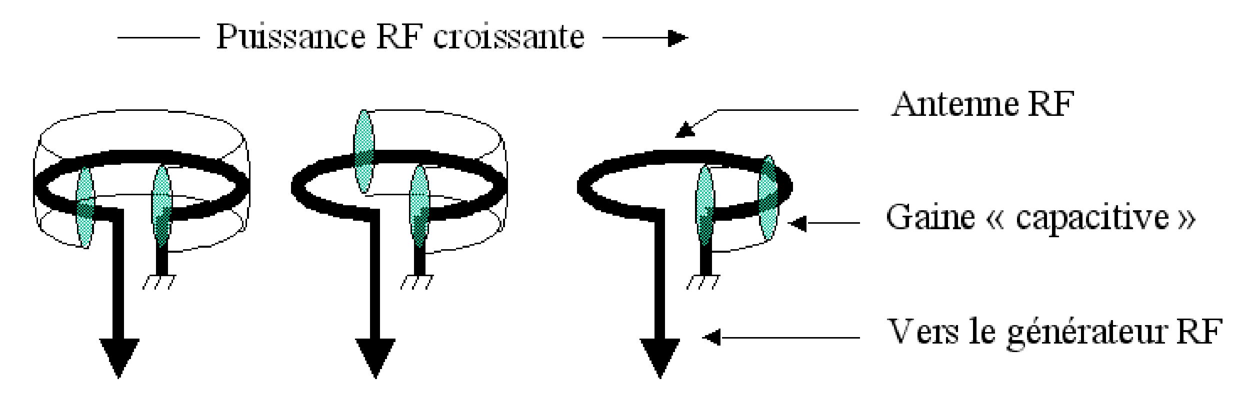



**Figure 3.8: Disparition de la gaine capacitive établie autour de l'antenne.**

Dès lors que la gaine s'est contractée tout du long de l'antenne, le potentiel $V_f$ chute fortement. Le plasma est alors couplé principalement de manière inductive. La boite d'accord s'adapte alors pour minimiser les pertes de puissance. Il y a un brusque saut de potentiel d'une trentaine de volts pour aboutir à un régime où $V_f$ se stabilise aux alentours de 140 V. Ce saut correspond à une augmentation de la densité électronique.

Lorsque le magnétron est en fonctionnement, le phénomène où la gaine capacitive disparaît n'est pas observé. La transition entre le régime purement capacitif et le régime

capacitif/inductif se fait de manière douce. Ainsi, suite à la montée du potentiel flottant $V_f$ à faible puissance RF, celui-ci marque un palier avant de laisser apparaître un saut de potentiel comme dans le cas présenté précédemment.

Entre ces différentes courbes, on remarque tout d'abord que le courant magnétron a tendance à abaisser le potentiel flottant. En faisant l'hypothèse que le potentiel plasma $V_p$, véritable potentiel de référence pour ce milieu, évolue de manière identique au potentiel flottant ($V_f$-$V_p$#Cte), cette chute de tension avec le courant magnétron pourrait alors être attribuée au refroidissement des électrons par la vapeur de cuivre. Ces électrons moins énergétiques quitteraient moins facilement le volume du plasma ce qui aurait tendance à limiter le potentiel de rappel. Une contribution des électrons provenant du plasma magnétron et diffusant vers l'anode peut également intervenir.

Il est également observé que le saut de potentiel précédant le mode principalement inductif apparaît à plus forte puissance RF lorsque le courant magnétron croît. Inversement, la transition vers ce mode de couplage apparaît à plus faible puissance lorsque la pression dans le réacteur augmente.

Observons maintenant le comportement du potentiel flottant lorsque la capacité de découplage est montée entre l'antenne RF et la masse du réacteur. La Figure 3.9 présente l'évolution du potentiel $V_f$ en fonction de la puissance RF pour deux pressions, 5 et 13 Pa, et pour un courant magnétron de 500 mA.

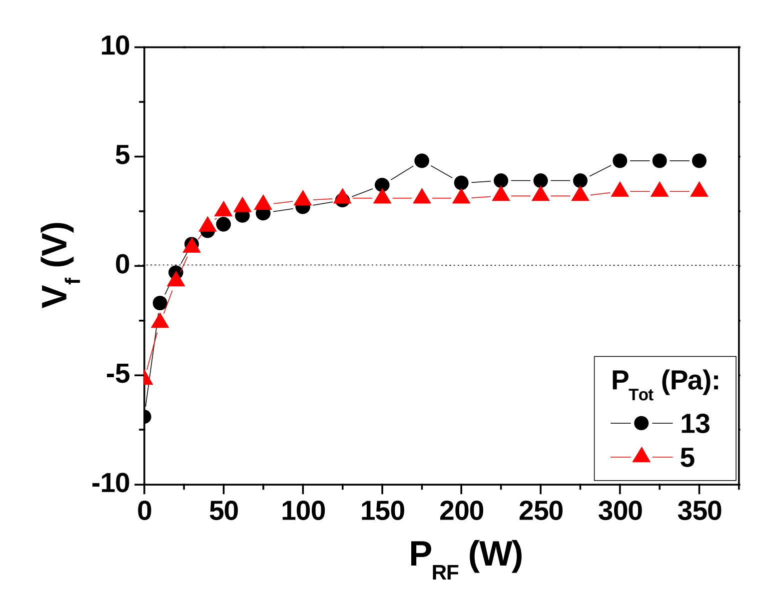



**Figure 3.9: Evolution du potentiel flottant $V_f$ en fonction $P_{RF}$. $I_{Mag}$ = 500 mA, boucle découplée.**

Les deux courbes présentent la même allure. A faible puissance RF, $V_f$ croit pour atteindre une valeur d'environ 3 V à 50 W. Au delà de cette puissance, $V_f$ est stable autour de cette valeur.

Le découplage de l'antenne permet d'abaisser grandement le potentiel flottant du plasma, celui-ci passant d'environ 100 V à 3 V. Ceci présente l'avantage d'éviter la pulvérisation des parois qui sont à la masse, en réduisant l'énergie qu'acquièrent les ions dans la gaine, et par conséquent prévient d'une pollution éventuelle des films à déposer.

### *III.1.2.b. Tension d'autopolarisation $V_a$ de la boucle.*

Dans la configuration où la boucle est découplée de la masse, cette dernière ne lui impose plus son potentiel. Ainsi, l'antenne se porte naturellement à une tension d'autopolarisation $V_a$ lui permettant d'assurer sa neutralité électrique. L'évolution de la tension d'autopolarisation de la boucle en fonction de la puissance RF, pour différentes pressions et courants magnétron, est présentée en Figure 3.10 à Figure 3.13.

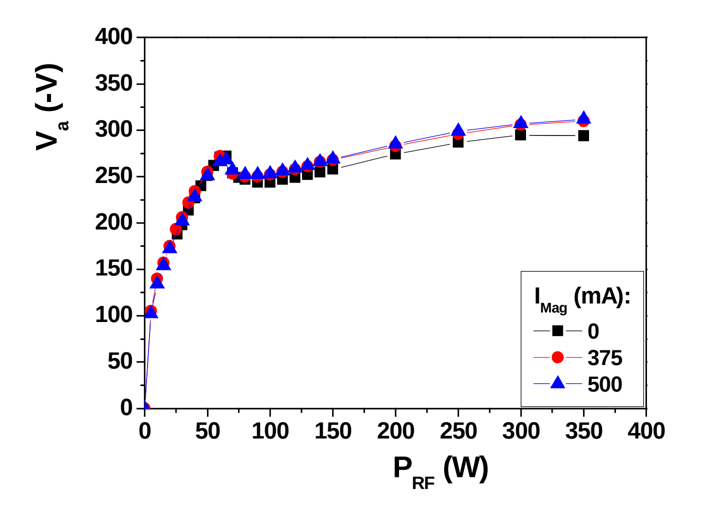



**Figure 3.10: Potentiel d'auto-polarisation $V_a$ en fonction de $P_{RF}$. Pression 1 Pa. Boucle découplée.**

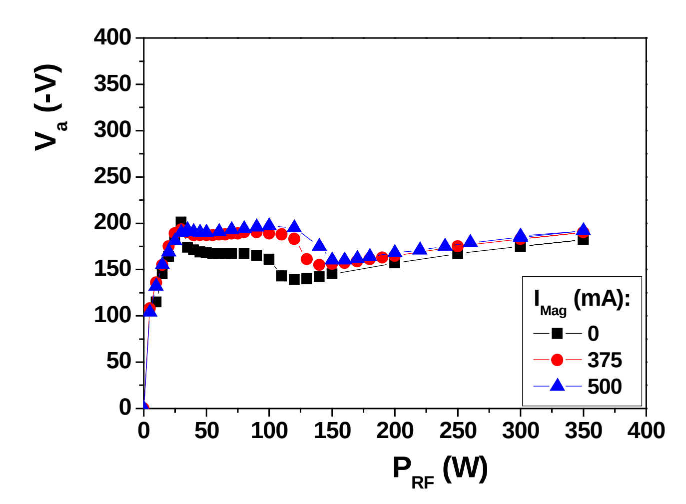



**Figure 3.11:Potentiel d'autopolarisation $V_a$ de $P_{RF}$. Pression : 5 Pa, boucle découplée.**

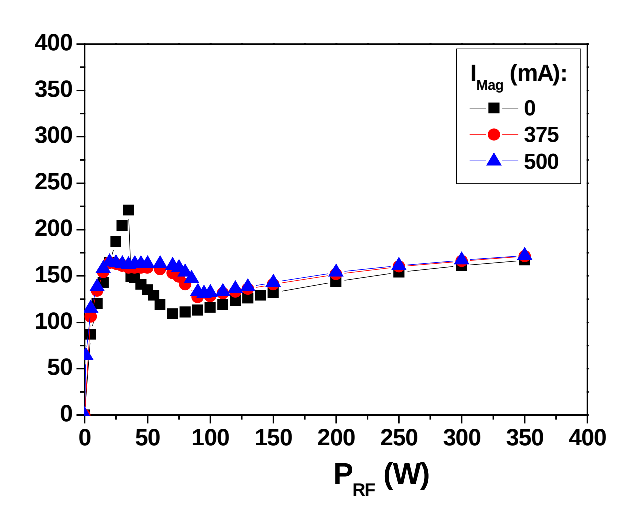



**Figure 3.12: Potentiel d'autopolarisation $V_a$ en fonction de $P_{RF}$. Pression : 9 Pa, Boucle découplée.**

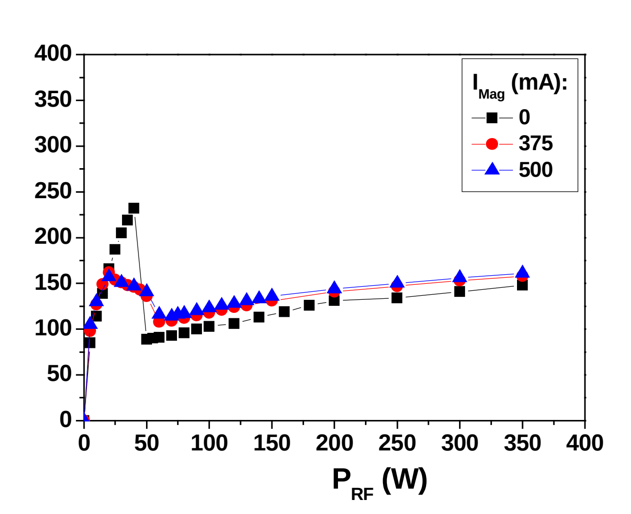



**Figure 3.13: Potentiel d'autopolarisation $V_a$ en fonction de $P_{RF}$. Pression : 13 Pa, Boucle découplée.**

Les courbes relatives à la tension d'autopolarisation de la boucle en fonction de la puissance RF présentent deux types d'évolutions.

Tout d'abord à 1 Pa, le régime capacitif est caractérisé par une augmentation rapide de la tension $V_a$ qui atteint -280 V à 70 $W_{RF}$. A cette pression, la transition vers le régime inductif est progressive, il n'y a pas de brusque changement de la valeur de $V_a$. La tension croit alors de manière lente pour atteindre -300 V à 350 $W_{RF}$. L'ajout de vapeur dans le plasma a peu d'influence, ne faisant augmenter $V_a$ que d'une dizaine de Volts.

En observant maintenant les courbes correspondant aux pressions supérieures, nous constatons une fois encore la faible dépendance entre la tension d'autopolarisation et la quantité de vapeur injectée dans le plasma RF. La pression en revanche, lorsqu'elle augmente, fait fortement chuter Va. Celle-ci passe de -300 V à 1 Pa à -150 V à 13 Pa pour une puissance RF de 350 W et un courant magnétron de 500 mA.

Enfin, une phase supplémentaire est observée. En effet, une fois le régime inductif amorcé, où la tension d'autopolarisation est stable avec la puissance RF, une brusque chute de Va est constatée avant que celle-ci ne se remette à croître. Cette chute de la tension Va apparaît pour des puissances plus faibles lorsque la pression augmente. Afin de mieux observer ce phénomène, les courbes correspondant à un courant magnétron de 500 mA ont été représentées sur le même graphique en Figure 3.14.

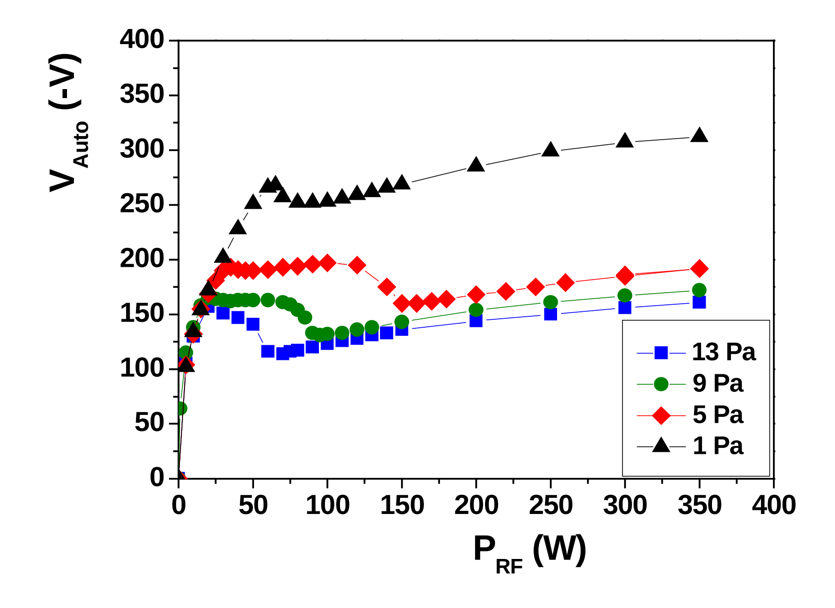



**Figure 3.14: Potentiel d'autopolarisation $V_a$ de l'antenne en fonction de $P_{RF}$. $I_{Mag}$ : 500 mA, boucle découplée.**

Pour tenter d'interpréter la variation brusque de la tension d'autopolarisation alors que le régime inductif est établit, il est nécessaire d'introduire les différents mécanismes d'ionisation intervenant dans la décharge RF, qu'elle soit couplée capacitivement ou inductivement.

Un premier mécanisme, dit « ionisation γ » est liée à la gaine entourant la boucle : les ions du plasma sont extraits vers celle-ci sous l'effet de la tension d'autopolarisation. Ils induisent l'émission d'électrons secondaires qui sont accélérés vers le cœur du plasma où ils déposent leur énergie par collision avec les atomes du gaz, produisant une ionisation préférentiellement au voisinage de la boucle. Ce phénomène intervient quel que soit le mode de couplage du plasma RF puisqu'il existe toujours une différence de potentiel entre le plasma et l'antenne.

Des phénomènes d'ionisation en volume sont également présents. L'ionisation α qui intervient en régime capacitif est liée aux oscillations de la gaine entourant l'électrode, on parle ici de *wave riding*. Les électrons sont chauffés par le champ électrique RF perpendiculaire à la surface de l'électrode et induisent par collisions une ionisation en volume (au cœur du plasma). Ce phénomène intervient pour un couplage capacitif du plasma.

Un autre mécanisme d'ionisation en volume prend place en régime inductif. Ce régime s'établit lorsque la densité électronique est telle que les électrons écrantent le champ électrique RF. Celui-ci ne pouvant plus pénétrer dans le plasma, le transfert de puissance se fait via le champ magnétique RF qui induit un courant électronique oscillant tangentiellement à l'antenne. Les électrons mis en mouvement par l'oscillation du champ magnétique déposent alors leur énergie par collision avec les neutres et contribuent à l'ionisation du plasma. L'importance de l'ionisation en volume croît avec la fréquence de collision des électrons avec les neutres du plasma et, donc, avec la pression.

Ces deux types d'ionisation (γ et en volume) coexistent mais alors les processus volumiques sont plus efficaces lorsque la pression croît, l'ionisation γ décroît avec la pression en lien avec la diminution de la tension d'autopolarisation. Pour une puissance donnée, l'accroissement de la contribution de l'ionisation volumique se répercute par une réduction de l'ionisation γ.

Les résultats exposés précédemment concernant les mesures de potentiels selon la configuration du montage électrique de la boucle montrent comme principal effet une forte diminution du potentiel flottant du plasma avec l'emploi d'une capacité de découplage. Sans celle-ci, $V_f$ évolue avec la puissance RF vers des valeurs relativement élevées ce qui peut induire la pulvérisation des parois. Lorsque la capacité est montée, le potentiel flottant reste stable autour de 5 V quelle que soit la puissance RF appliquée à la boucle.

Nous allons maintenant observer l'influence du découplage sur la vapeur de cuivre pulvérisée.

### III.1.3. Couplage et émission optique du plasma

Afin d'observer l'influence du découplage de l'antenne sur la vapeur de cuivre pulvérisée, des mesures de spectroscopie d'émission optique ont été entreprises. Nous présentons ici sommairement de premières observations, sachant qu'une étude détaillée sera présentée dans une partie consacrée au plasma.

La Figure 3.15 représente deux spectres tronqués réalisés dans les mêmes conditions d'acquisitions avec la boucle découplée puis à la masse. Deux raies y ont retenu notre attention. La première, centrée à 2112 Å, correspond à la transition du niveau radiatif 4p1P vers le niveau métastable 4s1D du cuivre une fois ionisé. La seconde, centrée à 3247 Å, est communément utilisée pour l'étude du cuivre neutre [61]. Elle correspond à la transition du niveau radiatif $3d^{10}4p^2P_{3/2}$ vers le niveau fondamental $3d^{10}4s^2S_{1/2}$.

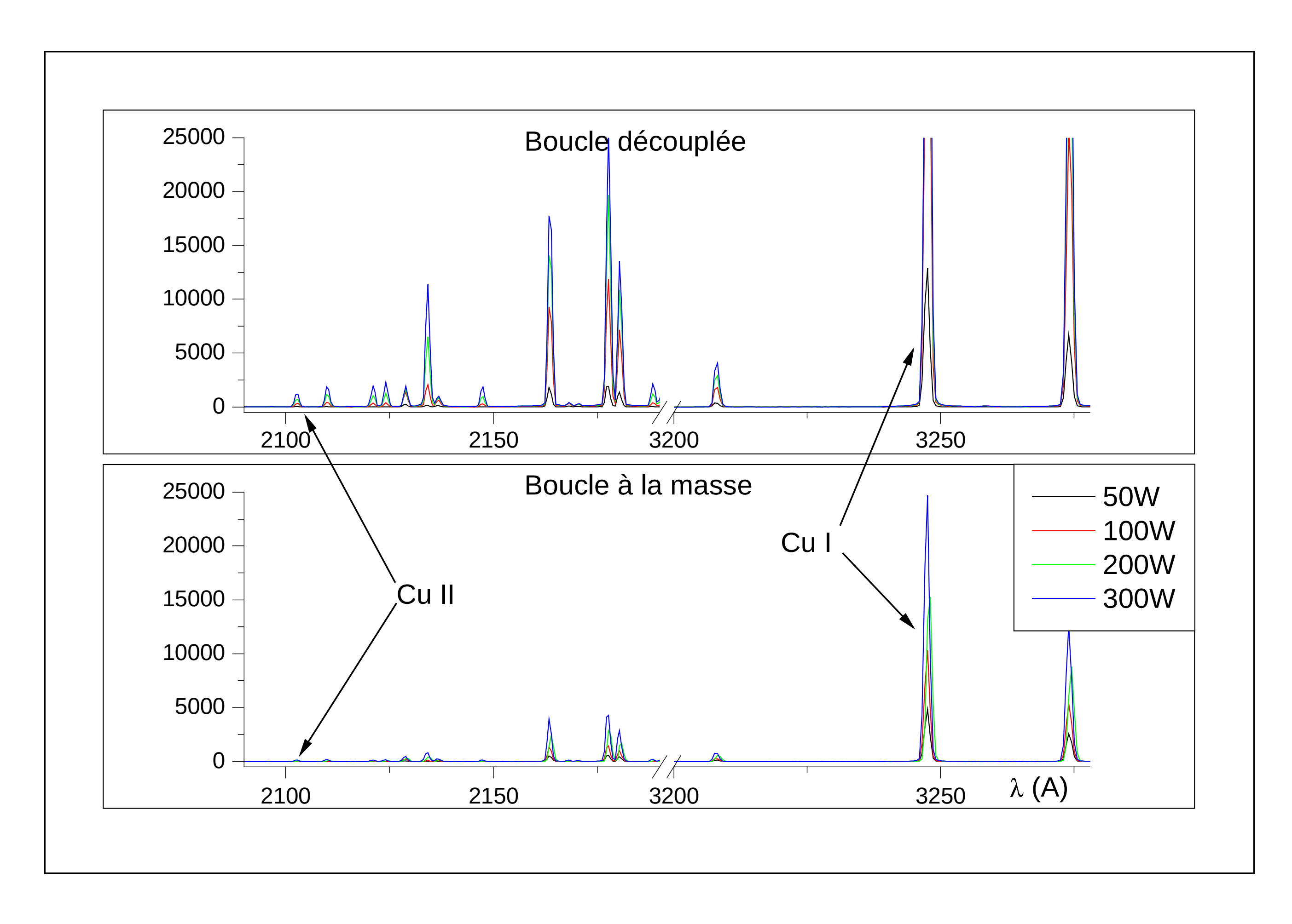



**Figure 3.15: Spectres d'émission optique du plasma IPVD pour deux configurations de couplage de la boucle (avec et sans capacité $C_0$). Pression : 13 Pa, $I_{Mag}$ : 500 mA.**

En première observation, nous pouvons constater que les différentes raies d'émission (argon et cuivre) sont beaucoup plus intenses, à puissance RF identique, lorsque la boucle est reliée à la capacité de découplage. La transmission de puissance de la source vers le plasma est donc bien améliorée avec l'emploi de cette capacité si bien que l'on peut noter l'apparition de raies ioniques de cuivre. Afin de mieux constater ces phénomènes, nous avons représenté en Figure 3.16 l'évolution de l'intensité des raies de cuivre citées précédemment en fonction de la puissance RF pour plusieurs pressions dans le réacteur.

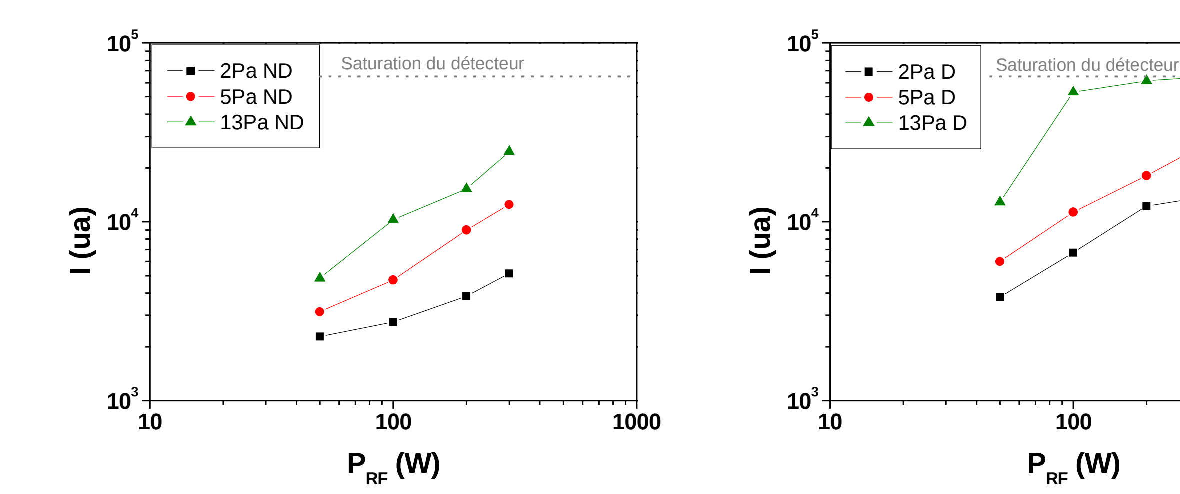



**Figure 3.16: Intensité de la raie d'émission Cu I centrée à 3247 Å en fonction de $P_{RF}$. A gauche : Boucle à la masse. A droite : Boucle découplée via $C_0$.**

Quelles que soient les conditions dans la décharge, la raie centrée à 3247 Å croit de manière quasi linéaire (en échelle log/log) avec la puissance RF. Il est à noter que pour une pression de 13 Pa et une puissance RF supérieure ou égale à 200 W lorsque la boucle est découplée, la raie est saturée (I ≥ 65000 ua) ; ceci est lié aux réglages du spectromètres nécessaires pour l'observation d'autres raies peu intenses.

A mesure que la pression augmente, l'intensité des raies en fait de même ; le libre parcours moyen des particules diminuant, les collisions électron/atome sont plus nombreuses, d'où un meilleur transfert d'énergie de la source RF vers la vapeur pulvérisée. L'emploi de la capacité de découplage permet à puissance RF et pression identiques multiplier par un facteur 3 l'intensité de la raie étudiée.

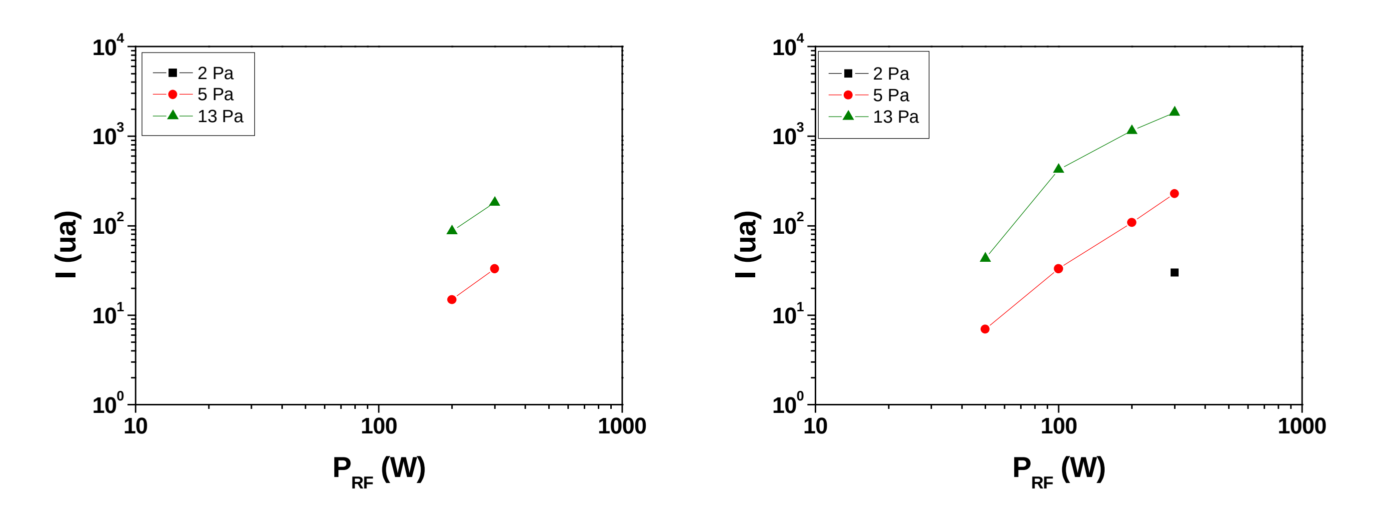



**Figure 3.17: Intensité de la raie d'émission Cu II centrée à 2112 Å en fonction de $P_{RF}$. A gauche : Antenne à la masse. A droite : Antenne découplée via $C_0$.**

L'évolution de l'intensité de la raie ionique située à 2112 Å en fonction de la configuration de la boucle est présentée en Figure 3.17.

La raie d'émission utilisée pour observer l'ion de cuivre provient d'un niveau radiatif dont l'énergie se situe à « 8 eV » au dessus du niveau fondamental de l'ion. De plus, le niveau d'ionisation de l'atome de cuivre est situé à environ 8 eV. Enfin, les coefficients d'émission spontanée des transitions relatives à l'ion sont faibles. Ainsi, l'intensité de la raie ionique située à 2112 Å est peu importante. Lorsque la boucle est reliée directement à la masse du réacteur, un signal n'est observable qu'à partir de 5 Pa et 200 $W_{RF}$.

Une fois l'antenne découplée, la raie apparaît à 2 Pa pour la puissance maximale que peut délivrer le générateur, à savoir 350 $W_{RF}$. A partir de 5 Pa, la raie ionique est présente sur les spectres quelle que soit la puissance RF appliquée, et dès lors, son intensité croit de manière quasi linéaire (en échelle log/log) avec la puissance RF. Ainsi, afin de pouvoir utiliser le plasma secondaire de manière efficace, deux conditions sont requises. L'emploi de la capacité de découplage limite les pertes de puissance entre l'antenne et le plasma (électrons). Une pression d'au moins 5 Pa permet d'assurer un nombre de collisions suffisant entre les électrons et les espèces lourdes (atomes, ions).

### III.1.4. Bilan sur le découplage de l'antenne RF

Les résultats présentés dans cette courte partie visaient à montrer l'importance du découplage de l'antenne RF par l'emploi d'une capacité blocage. Comme nous l'avons vu, ce type de montage présente, plusieurs avantages.

D'un point de vue électrique tout d'abord, les mesures réalisées montrent une forte diminution, avec l'emploi de la capacité, du potentiel flottant $V_f$ ; ce dernier ayant été mesuré préférentiellement au potentiel plasma $V_p$ pour des raisons pratiques. Cette stabilisation du potentiel $V_f$ autour de 5 V doit pouvoir limiter la pulvérisation des parois à la masse. En revanche, la pulvérisation de la boucle n'est pas évitée puisque cette dernière présente une tension d'auto-polarisaion $V_a$ pouvant atteindre -200 V aux pressions de fonctionnement du procédé IPVD.

L'emploi de la capacité de découplage permet également de limiter les pertes de puissance liées au couplage capacitif. Il en résulte un meilleur transfert de puissance de la ligne d'alimentation RF vers le plasma, ce qui, comme nous l'avons vu sur les spectres d'émission optique, favorise l'excitation / ionisation de la vapeur de cuivre. De plus, d'un point de vue purement technique, l'accordage de l'impédance de la ligne RF, pour un fonctionnement en régime inductif, est instantané avec la capacité alors que cela peut nécessiter plusieurs minutes (réglages parfois délicats) lorsque la boucle est à la masse. Ce confort revêt un caractère essentiel pour intégrer le procédé IPVD dans une chaîne de production industrielle.

Le montage présentant une capacité de découplage a par conséquent été retenu pour réaliser l'étude approfondie du procédé IPVD. La partie suivante constitue l'analyse du plasma par sonde de Langmuir.

## III.2. Mesures par sonde de Langmuir

Les mesures par sonde de Langmuir sont destinées à déterminer l'évolutions, en fonction des conditions de décharge, des différents potentiels du plasma ($V_p$, $V_f$), des densités électroniques et ioniques ($n_e$, $n_i$) et des températures et fonctions de distribution en énergie des électrons. Il a été montré précédemment qu'avec une configuration de boucle à la masse, le potentiel flottant dépassait rapidement la centaine de volts ce qui rend la mesure impossible avec notre appareillage, voir II.2.1.b. Ainsi, les résultats présentés ici ne concernent que des mesures réalisées avec une boucle découplée. De plus, afin de ne pas modifier les dimensions de la sonde en la recouvrant de cuivre, l'essentiel des essais a été mené en fonctionnement ICP, à savoir magnétron éteint. Quatre points de mesures ont toutefois été réalisés en fonctionnement IPVD ($I_{Mag}$ = 500 mA) afin d'observer l'influence de la vapeur de cuivre sur le plasma ICP.

La mesure est réalisée, comme l'illustre la Figure 3.18, à 5,5 cm du plan de la boucle RF sur l'axe de révolution de celle-ci, position correspondant au centre du porte échantillon.

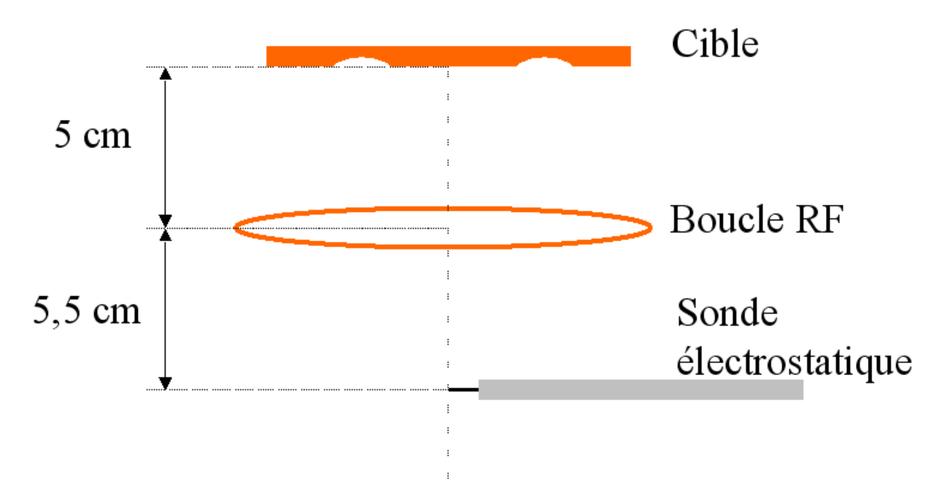



**Figure 3.18: Schéma du dispositif de mesure par sonde électrostatique.**

Des exemples de courbes de sondes sont présentés sur la Figure 3.19. Ils correspondent à deux points de mesure réalisés à 13 Pa, un premier pour une faible puissance RF induisant un couplage capacitif de la décharge et un second pour une forte puissance RF (250 W) induisant un couplage principalement inductif de la décharge. En couplage inductif, la caractéristique de sonde est bien définie. En revanche, la branche de saturation électronique présente de fortes perturbations dans le cas du couplage capacitif. De petits arcs peuvent être observés dans ces conditions. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'éloignement entre la sonde et la zone très localisée où est généré le plasma (autour de l'antenne qui fonctionne dans ce cas comme une électrode plane).

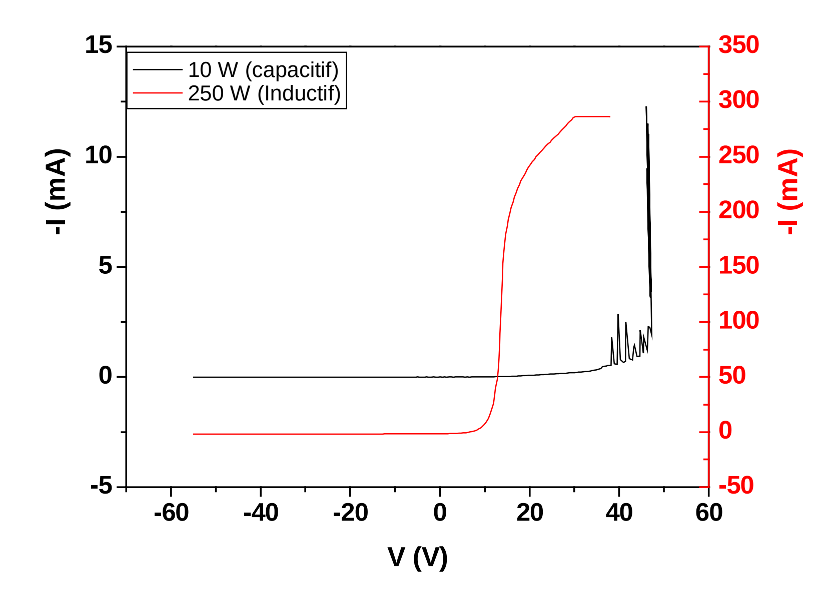



**Figure 3.19: Courbes de sonde expérimentales du plasma RF pour les couplages capacitif ($P_{RF}$=10 W) et inductif ($P_{RF}$=250 W). $I_{Mag}$ = 0 mA, P = 13 Pa.**

## III.2.1. Les potentiels plasma $V_p$ et flottant $V_f$.

La **Figure 3.20** montre l'évolution des potentiels $V_p$ et $V_f$ en fonction de la puissance $P_{RF}$ pour différentes pressions de fonctionnement. Dans un procédé de dépôt, il est important de les connaître car ceux-ci régissent différents phénomènes. Tout d'abord, La contamination des dépôts, qui peut être engendrée par différentes sources telles que la pulvérisation des parois ou de la boucle, réciproquement régies par la tension qui règne entre elles et le plasma, ($V_p$-$M_{asse}$) et ($V_p$-$V_{auto}$). Ensuite, la différence entre les potentiels flottant et plasma renseigne, pour des substrats non polarisés, sur l'énergie acquise par les ions dans la gaine. L'évolution de cette différence de potentiels ($V_p$-$V_f$), pour différentes conditions de décharge, est représentée en Figure 3.21.

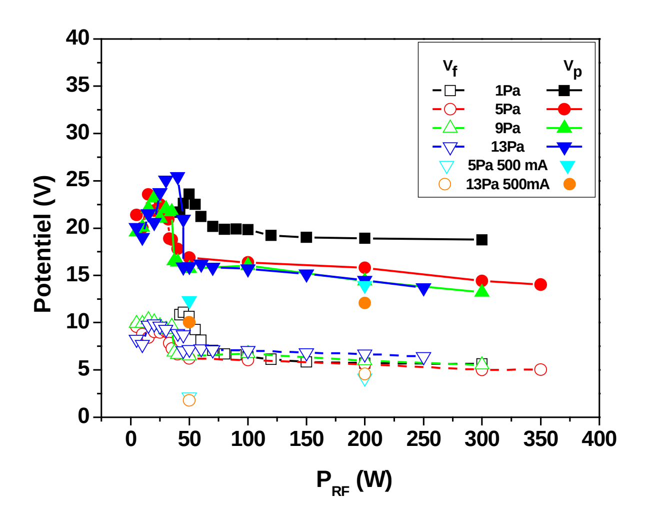



**Figure 3.20: Potentiel flottant $V_f$ et potentiel plasma $V_p$ en fonction de $P_{RF}$ pour différentes pressions.**

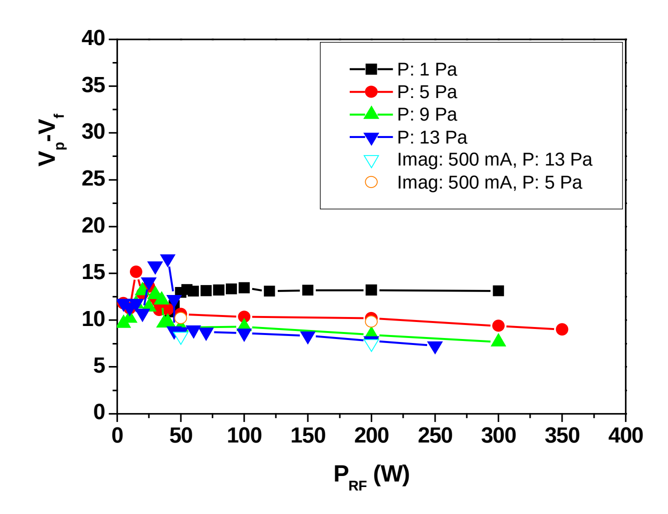



**Figure 3.21: Evolution de la différence de potentiels $V_p$-$V_f$ en fonction de $P_{RF}$.**

Tout d'abord, observons l'évolution des potentiels $V_P$ et $V_f$ avec la puissance RF. Les deux régimes de fonctionnement sont clairement définis. Le couplage capacitif, prédominant à faible puissance est caractérisé par une montée rapide de $V_p$ et $V_f$ , ils atteignent des valeurs maximales respectives de l'ordre de 25 et 11 V et sont très peu influencés par la pression. Etant donné la nécessité de fonctionner en inductif pour que le procédé IPVD soit efficace, nous ne nous attarderons pas sur le couplage capacitif. De plus, comme nous allons le voir, le comportement du plasma n'est pas identique à 1 Pa, et aux autres pressions présentées (5 à 13 Pa).

La transition vers le mode inductif est influencée par la pression. La puissance de transition passe de 35 W à 50 W pour des pressions respectives de 5 et 13 Pa. Pour une pression de 1 Pa, valeur faible pour le fonctionnement IPVD, la puissance de transition est plus importante (70 W).

Une fois le régime inductif atteint, les potentiels flottant et plasma restent stables à mesure que la puissance RF augmente. Tandis que le potentiel flottant affiche une valeur de l'ordre de 7 V quelle que soit la pression, le potentiel plasma présente une valeur d'environ 15 V mis à part lorsque la pression est de 1 Pa où celui-ci affiche 20 V.

L'ajout de vapeur de cuivre au plasma ICP ($I_{Mag}$ = 500 mA) a pour effet de diminuer les valeurs des potentiels. Ceci est d'autant plus marqué que la puissance RF est faible. En effet, que ce soit à 50 W ou 200 W, nous avons conservé le même courant magnétron. Ainsi, le ratio $P_{RF}/P_{Mag}$ n'est pas identique et les effets de la vapeur de cuivre sur le plasma ICP sont d'autant plus marqués à 50 W. Notons également que ce phénomène est amplifié à mesure que la pression baisse.

Prêtons maintenant attention à la différence des potentiels plasma et flottant. En couplage inductif, son évolution est similaire à celle de $V_p$, puisque $V_f$ est assumé constant sur cette branche inductive indépendamment de la pression. La tension $V_p$-$V_f$ reste donc constante lorsque $P_{RF}$ augmente, en revanche, cette tension chute de 13 à 7 V lorsque l'on fait varier la pression de 1 à 13 Pa. L'énergie des ions acquise dans la gaine avant d'atteindre le substrat évoluera peu avec les conditions de décharge. De plus, la tension $V_p$-$V_f$ < 15 V reste faible ce

qui limitera les phénomènes agressifs d'interactions plasma/surface (Pulvérisation, implantation…) lorsque le porte échantillon est maintenu au potentiel flottant.

## III.2.2. Les espèces chargées. Densités et énergies

### *III.2.2.a. Densités $n_e$ et $n_i$*

L'évolutions des densités électroniques et ioniques avec la puissance RF sont respectivement présentées sur les Figure 3.22 et Figure 3.23.

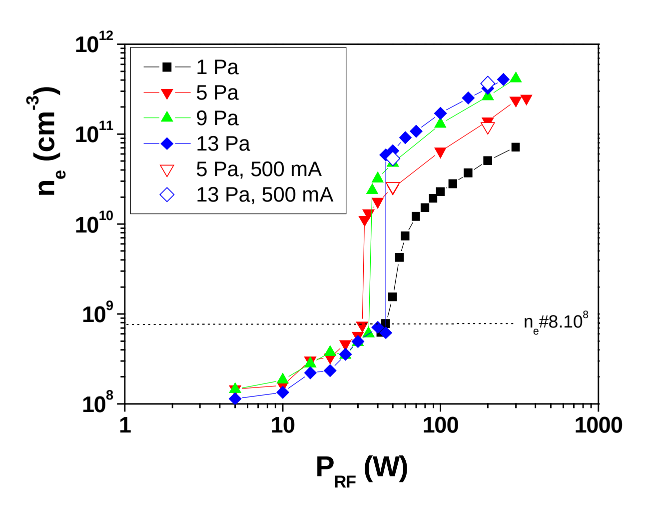



**Figure 3.22: Densité électronique $n_e$ en fonction de $P_{RF}$ pour différentes pressions.**

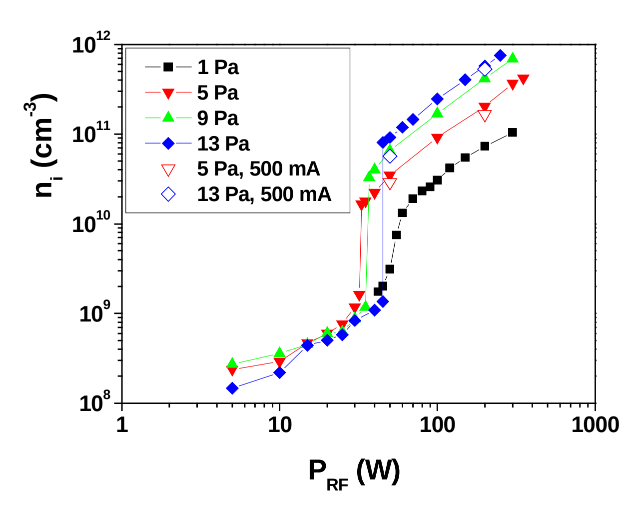



**Figure 3.23: Densité ionique $n_i$ en fonction de $P_{RF}$ pour différentes pressions.**

Les courbes présentant l'évolution des densités ioniques et électroniques sont similaires. Les régimes capacitifs et inductifs y sont clairement différentiés. Le premier, établi aux faibles puissances RF, est caractérisé par de faibles densités, peu influencées par la pression.

La transition vers le régime inductif se fait quand une densité électronique critique de l'ordre de $8.10^8$ $cm^{-3}$ est atteinte. La densité électronique critique correspond la densité minimale pour écranter le champ électrique RF et induire la passage au couplage inductif. Néanmoins, la valeur mesurée ici  est faible car elle correspond à la densité électronique au voisinage de la sonde, celle-ci étant montée à plusieurs centimètres de la sonde. Pour induire la passage au mode inductif, il faut que la densité électronique au proche voisinage de l'antenne soit d'un ordre de grandeur supérieur.

Pour des pressions élevées, 5 à 13 Pa, la puissance RF permettant d'atteindre la densité électronique critique est croissante avec la pression. En revanche, nous constatons qu'à 1 Pa, la puissance RF de transition est la plus élevée. Ceci pourrait être uniquement lié à un facteur géométrique. En effet, à cette pression, le libre parcours moyen des électrons est de l'ordre de la dizaine de cm. Ainsi, les électrons qui oscillent dans le champ RF subissent peu de collisions, retardant ainsi la cascade d'ionisation. Notons que dans ces conditions, il n'y a pas de transition brusque entre les deux régimes.

En régime inductif, les densités électroniques et ioniques sont d'au moins 1 ordre de grandeur plus élevées qu'en capacitif. Ces densités augmentent avec la puissance RF et peuvent

atteindre $n_e$ # $6.10^{11}$ $cm^{-3}$ à 13 Pa et 300 $W_{RF}$. Elles sont également dépendantes de la pression.

### *III.2.2.b. Température électronique $kT_e$ et fonction de distribution en énergie des électrons*

La température électronique $kT_e$, déterminée à partir des courbes de sonde, traduit l'énergie moyenne des électrons du plasma. Son évolution en fonction de la puissance RF et pour différentes pressions est présentée en Figure 3.24.

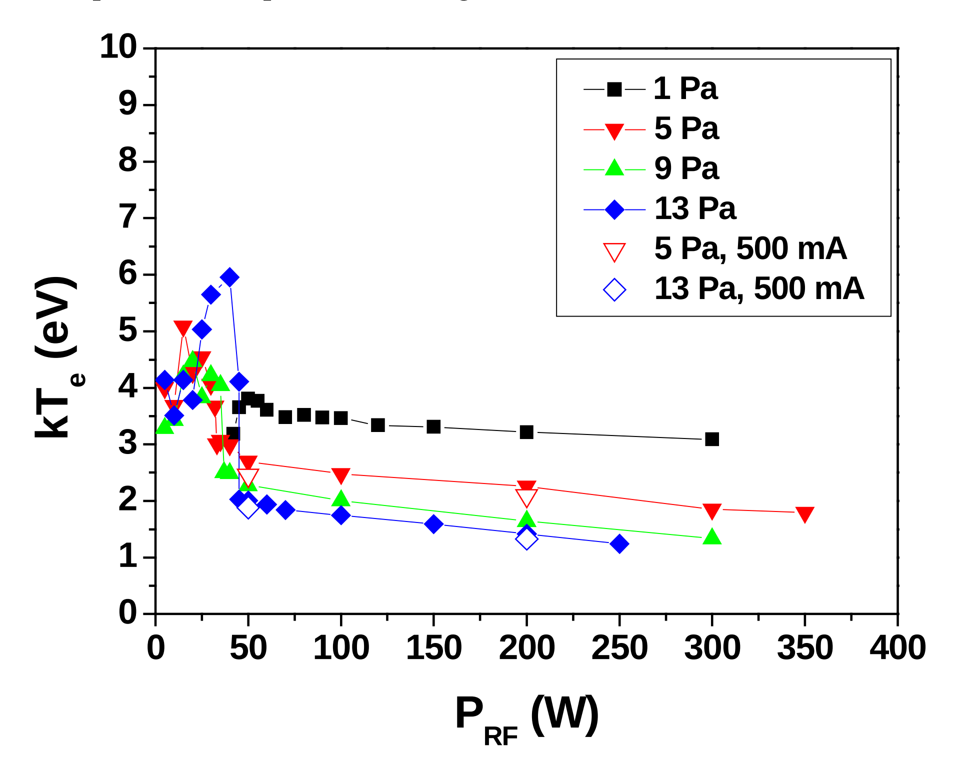



**Figure 3.24: Température électronique $kT_e$ en fonction de $P_{RF}$ pour différentes pressions.**

Les courbes de température électronique en fonction de $P_{RF}$ présentent la même allure que celles des potentiels plasma et flottant. Le régime capacitif est caractérisé par une évolution en cloche de $kT_e$ qui atteint un maximum de 6 eV à 13 Pa et 45 $W_{RF}$.

En régime inductif, la température électronique est tout d'abord fortement influencée par la pression. La fréquence de collisions électrons-neutres qui augmente avec la pression limite le temps durant lequel les électrons sont accélérés dans le champ électrique et par conséquent, l'énergie maximale qu'ils peuvent acquérir.

De plus, la température diminue « sensiblement » avec la puissance RF. Une perte d'environ 1 eV est observée entre 50 et 300 W pour chaque pression allant de 5 à 13 Pa, effet moins marqué à 1 Pa. Cette chute de température est probablement liée à la superposition de plusieurs phénomènes. Tout d'abord, la puissance RF induit un chauffage du gaz. Ainsi, la densité en neutres du plasma diminue ce qui correspond à un effet similaire à celui de la pression. Ensuite, la température électronique étant un paramètre macroscopique établi pour une distribution en énergie maxwellienne des électrons, elle ne peut retranscrire les phénomènes induits par certaines populations d'électrons. Ainsi, il semble nécessaire d'avoir

accès aux fonctions de distribution en énergie des électrons (fdee). En effet, selon l'énergie des électrons, différents phénomènes peuvent apparaître. La Figure 3.25 montre l'évolution de plusieurs sections efficaces (excitation, ionisation…) pour des collisions électrons-Argon en fonction de l'énergie des électrons.

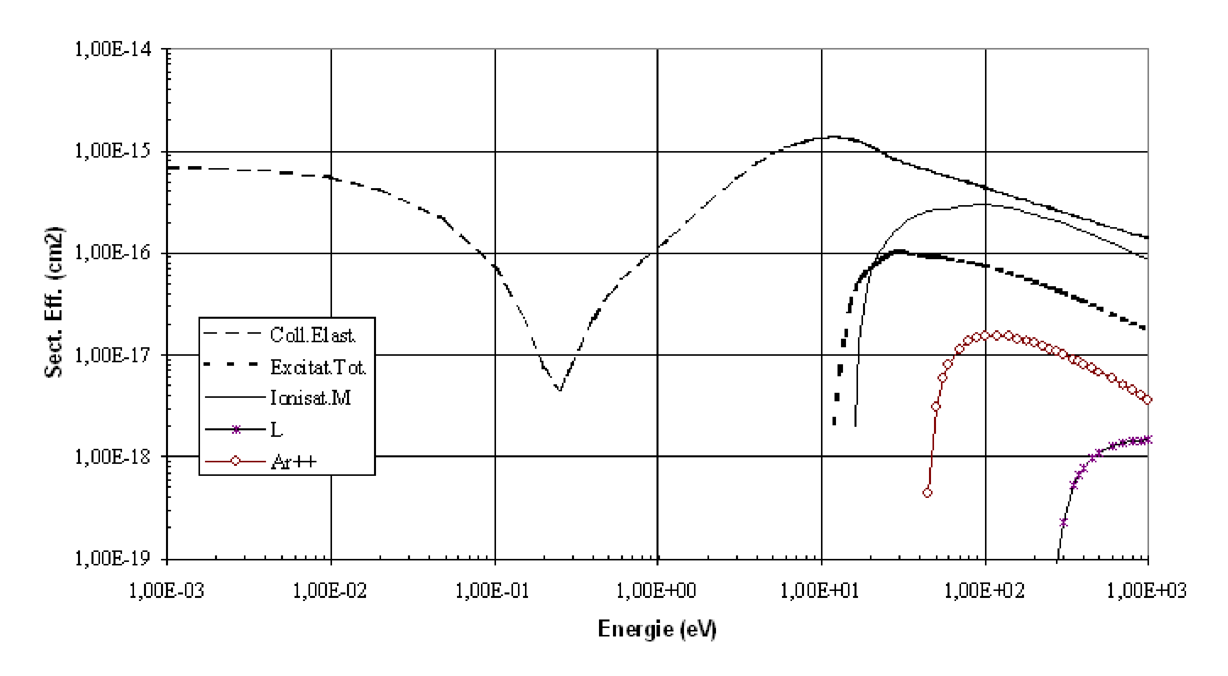



**Figure 3.25: Sections efficaces de collision e-Ar. Coll elast: collisions élastiques. Excitat. Tot.: somme sur les états excités des sections efficaces d'excitation. Ionisat. M. : Section efficace d'ionisation d'un électron périphérique (couche M). L : ionisation en couche interne (couche L). Ar++ : Ionisation double e+Ar=>$Ar^{++}$ + 3 e. [62].**

Les électrons possédant une énergie cinétique inférieure à 11,53 eV (Energie du 1$^{er}$ niveau d'excitation de l'argon) ne sont sujets qu'à des collisions élastiques avec les atomes d'argon. La chute de la section efficace de collision élastique autour de 0,3 eV correspond au phénomène quantique dit de Ramsauer où les électrons de cette énergie ne « voient » pas les atomes d'argon.

A partir de 11,53 eV, les collisions inélastiques apparaissent avec pour première conséquence le peuplement du premier niveau radiatif ($3s^23p^5(^2P°_{3/2})4s$). Dès lors, les collisions inélastiques faisant intervenir différentes populations d'électrons peuvent prendre place et conduire à l'ionisation de l'argon en plusieurs étapes. Le parcours le plus efficace (pour l'ionisation en plusieurs étapes) est le suivant. Le premier niveau radiatif de l'argon (doublet) se peuple par collisions électroniques. Sa désexcitation se fait alors essentiellement par transition radiative vers les niveaux énergétiquement inférieurs, à savoir le niveau fondamental et le doublet métastable. Or, la force d'oscillateur relative à la transition vers le niveau fondamental ($3s^23p^6$) est très élevée ce qui engendre une auto-absorption importante. Ainsi, le mécanisme le plus efficace pour vider ce niveau [63, 64] reste le peuplement du doublet métastable soit de manière radiative, soit par collision avec une autre particule. Il en résulte un peuplement élevé du métastable qui lorsqu'il subit une collision avec un électron d'au moins 4 eV ($EAr^+$ - $EAr^*_M$) provoquera l'ionisation de l'atome. La fdee en est par conséquent affectée par un dépeuplement des populations électroniques comprises entre 4 et 11,5 eV au profit des plus faibles énergies.

Enfin, les électrons atteignant une énergie d'au moins 15,75 eV provoquent, par collisions, l'ionisation directe de l'atome d'argon dans son état fondamental, il en résulte un dépeuplement de la queue de fdee.

Ces mécanismes coexistent dans le plasma mais leurs prépondérances diffèrent selon la densité électronique, elle même dépendante de la puissance RF. A faible densité, l'ionisation directe prédomine, l'ionisation en plusieurs étapes se renforce à mesure que $n_e$ croît.

Le dispositif Scientific System utilisé ici dispose d'une routine permettant la mesure de fonction de distribution électronique. Les Figure 3.26 et Figure 3.27 représentent les fonctions de distribution électroniques d'un plasma ICP d'argon pur, où l'énergie des électrons est présentée en abscisse et leur nombre en ordonnée. La première montre l'évolution de la fdee pour différentes pressions à une puissance RF fixe de 100 W, la seconde l'influence de la puissance RF pour une pression fixe de 5 Pa. Ainsi, la courbe rouge (5 Pa, 100 W) est commune aux deux graphiques. Les énergies des premiers niveaux d'excitation du cuivre et de l'argon respectivement de 3,78 et 11,53 eV ainsi que l'énergie d'ionisation de l'atome d'argon (15,75 eV) y ont été représentées par des lignes verticales pointillées.

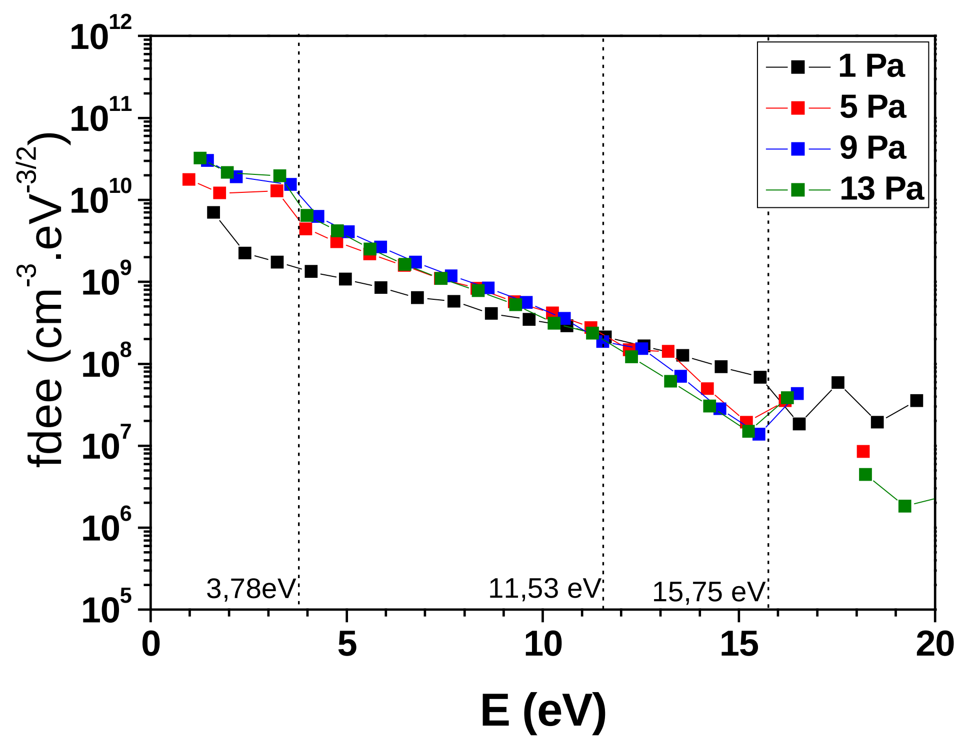



**Figure 3.26: Fonction de distribution électronique du plasma ICP à $P_{RF}$=100 W et pour différentes pressions.**

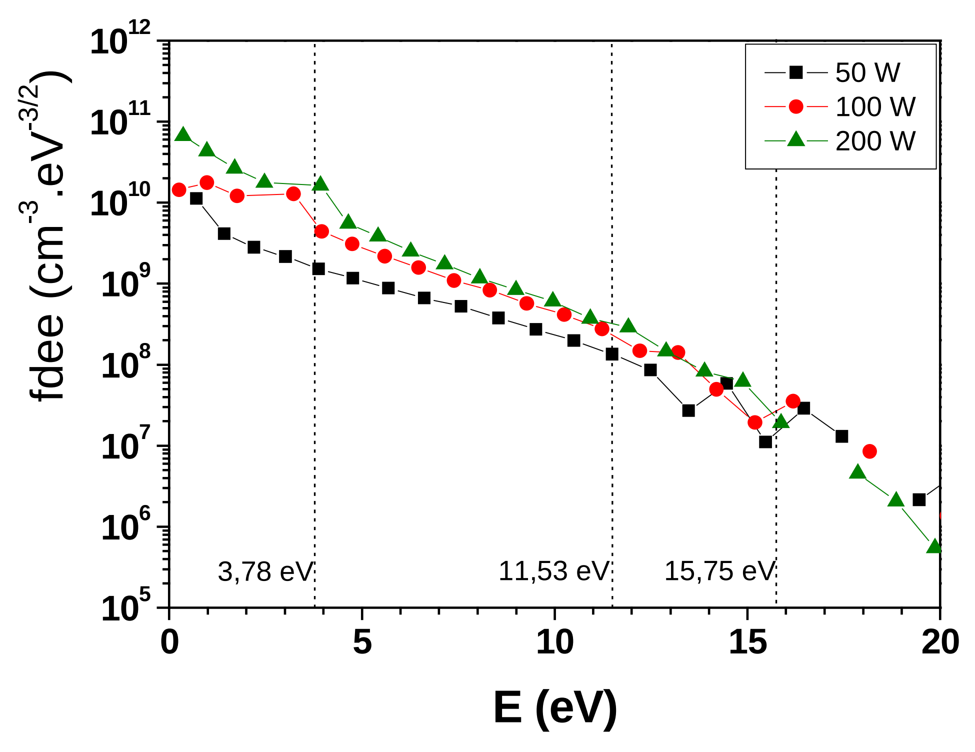



**Figure 3.27: Fonction de distribution électronique du plasma ICP pour différentes puissances RF à une pression de 5 Pa.**

Observons tout d'abord les effets de la pression sur la fonction de distribution en énergie des électrons. On remarque en premier lieu une différence de comportement entre la fdee mesurée à 1 Pa et celles mesurées aux plus hautes pressions, quasiment identiques entre elles. La première croise les trois autres autour de 11,53 eV, premier niveau d'excitation de l'argon.

A 1 Pa, la pente est constante jusqu'à 15,75 eV, ce qui laisse supposer une distribution maxwellienne des électrons tant qu'ils ont une énergie inférieure à celle de l'ionisation de l'atome d'argon. Les processus d'ionisation en plusieurs étapes ne semble donc pas être « actifs » dans ces conditions de décharge. Au delà de 15,75 eV, la fdee est bruitée et ce quelles que soient les conditions de décharge, si bien qu'il est difficile de conclure sur le comportement des électrons de haute énergie.

A plus haute pression, 5 à 13 Pa, on remarque un changement de pente aux environs de 11,53 eV. En dessous de cette valeur, est présente une plus grande quantité d'électrons qu'à 1 Pa, au delà, une plus faible. Nous attribuons cela à la consommation d'électrons d'énergies supérieures ou égales à 11,53 eV par excitation de l'argon vers son premier niveau radiatif. Il en résulte un surpeuplement des populations d'électrons de basses énergies. De plus nous pouvons observer un épaulement (1 point) localisé aux environs de 4 eV. Bien que ce puisse sembler être un point de mesure défaillant, le fait que cet épaulement soit présent pour différentes mesures intrigue. S'il est lié à des collisions inélastiques, cela pourrait provenir d'une part de l'ionisation de l'argon depuis son premier niveau métastable (11,54 eV). Ceci peut également provenir de l'excitation du cuivre vers son premier niveau radiatif, transition de 3,78 eV. En effet, pour des pressions de cet ordre en régime inductif, la pulvérisation de la boucle (en cuivre) s'observe très clairement par l'apparition d'une teinte verte dans le plasma.

L'influence de la puissance RF sur la fdee (Figure 3.27) est ici observée à une pression de 5 Pa. Pour les différentes puissances étudiées, les fdee présentent les même allures avec une

rupture de pente à 11,53 eV et un épaulement à 3,78 eV (sauf à 50 W). La principale différence entre elles est la densité d'électrons. Pour chaque énergie, celle-ci croît avec la puissance RF, comme ce qui a pu être observé de manière globale avec $n_e$, **Figure 3.22**.

## III.2.3. Bilan sur les mesures de sonde électrostatique

Les mesures par sonde de Langmuir ont été réalisées sur un plasma d'Argon alimenté par la boucle RF découplée de la masse. Elles ont été complétées par quatre mesures en fonctionnement IPVD afin d'observer l'effet de la vapeur de cuivre sur le plasma secondaire. Des courbes de sondes recueillies, nous avons pu déduire les potentiels flottant $V_f$ et plasma $V_p$, les densités ioniques $n_i$ et électroniques $n_e$ ainsi que la température électronique $T_e$. Des mesures spécifiques ont également permis d'établir les fonctions de distribution en énergie des électrons pour un couplage inductif du plasma RF en argon pur.

Le procédé RF-IPVD est défini pour fonctionner avec un plasma secondaire couplé inductivement, aussi notre attention ne s'est pas attardée sur la zone capacitive des courbes présentées dans cette partie. La transition vers le mode inductif nécessite que la densité électronique atteigne une valeur critique de l'ordre de $n_e$ # $8.10^8$ $cm^{-3}$ (au point de mesure). A mesure que la pression augmente dans le réacteur, la puissance RF à fournir devient plus importante pour accéder au couplage inductif du plasma. Cette remarque n'est toutefois pas vérifiée pour une pression de 1 Pa, ou la densité d'atomes est faible et par conséquent la fréquence de collision électrons/atomes l'est également. A cette pression, la transition entre le couplage capacitif et inductif est progressive et nécessite une puissance RF supérieure.

Une fois le régime inductif établit, la densité électronique, contrôlée par la fréquence de collision électron/atome, croît avec la puissance RF et la pression pour atteindre $6.10^{11}$ $cm^{-3}$ à 13 Pa et 300 $W_{RF}$. Les mesures réalisées avec le magnétron en fonctionnement montrent que la densité électronique ne semble pas affectée par l'ajout de cuivre dans le plasma RF.

La température électronique présente un comportement différent de la densité électronique, à savoir qu'elle chute lorsque pression et puissance RF augmentent, ce qui peut être reliée à une fréquence de collision croissante. Le mesures de fonction de distribution en énergie des électrons montrent que la diminution de $T_e$ est liée à la « consommation » d'électrons énergétique lors de chocs inélastiques avec l'Argon (élément majoritaire dans le plasma). En effet, la rupture de la distribution maxwellienne des électrons est clairement visible pour des énergies correspondant aux premier niveau d'excitation de l'argon ainsi qu'à son niveau d'ionisation.

Les potentiels flottant $V_f$ et plasma $V_p$ ne montrent pas d'évolution sensible avec la puissance RF. Tandis que $V_f$ n'est également pas influencé par la pression, $V_p$ présente une valeur d'une vingtaine de volts à 1 Pa et d'une quinzaine de volts pour les pressions supérieures. La différence de potentiel $V_p$-$V_f$, qui d'une certaine manière retranscrit l'énergie des ions atteignant le porte substrat, chute de manière plus marquée avec la pression, passant de 10 à 7 V entre 5 et 13 Pa.

Par soucis de compréhension des mécanismes intervenant dans la décharge IPVD, nous avons compété les mesures électriques menées dans cette partie par des diagnostiques optiques de la phase gazeuse. Ces analyses sont présentées dans la partie suivante.

# III.3 Diagnostics optiques

Précédemment (III.1.), nous avons vérifié l'intérêt d'employer une capacité de découplage dans le montage électrique de la boucle afin de favoriser le couplage inductif du plasma RF. Nous avons retenu ce montage pour mener des analyses optiques sur le plasma IPVD (Argon-Cuivre) afin d'en observer et comprendre le comportement en fonction des paramètres de fonctionnement, à savoir : la pression, le courant magnétron et la puissance RF.

Nous présenterons des analyses de spectroscopie d'absorption résonnante, ayant comme objectif de quantifier la densité des niveaux fortement peuplés (à longue durée de vie) tels que les niveaux fondamentaux et métastables des formes ionique et neutre du cuivre.

Des mesures de spectroscopie d'émission optique sur diverses transitions pour l'argon et le cuivre seront également présentées.

## III.3.1. Spectroscopie d'absorption résonante

### *III.3.1.a Modèle de l'atome de cuivre et grandeurs spectroscopiques.*

Afin de réaliser les mesures d'absorption mais également pour l'interprétation des mesures de spectroscopie d'émission qui seront présentées plus tard, il est nécessaire de disposer de données spectroscopiques pour le cuivre. Nous nous sommes essentiellement référés aux données spectroscopiques calculées par Kurucz et Bell et mises en ligne par l'université d'Harvard [65]. Cette base de donnée regroupe l'intégralité des niveaux, poids statistiques, transitions radiatives et forces d'oscillateurs associées, de nombreux éléments neutres et ionisés.

Concernant le cuivre neutre, nous avons représenté ses niveaux et transitions radiatives sur un diagramme de Grotrian en Figure 3.28. L'énergie des niveaux d'excitation est portée en ordonné et les deux limites d'ionisation sont marquées par des pointillés. Les niveaux en bleu correspondent à divers multiplets rassemblés sous la forme d'un niveau fictif afin de simplifier le diagramme. Les longueurs d'ondes associées correspondent aux transitions réelles en provenance du sous niveau présentant le plus fort poids statistique du groupe.

La technique de spectroscopie d'absorption permet de ne sonder que des niveaux relativement peuplés, aussi nous sommes nous intéressés aux niveaux fondamental et métastable du cuivre. Les raies du cuivre neutre permettant cette mesure et présentant des forces d'oscillateurs importantes font intervenir le niveau fondamental (singulet : $3D^{10}4s^2S_{1/2}$) et le premier niveau radiatif (doublet : $3D^{10}4p2P_{1/2\ et\ 3/2}$) avec des raies situées à 324,7 et 327,4 nm. Les transitions du premier niveau radiatif vers le doublet métastable ($3D^9 4s2D_{3/2\ et\ 5/2}$) sont également retenues, avec notamment la raie située dans le vert à 510,6 nm, cette dernière étant caractéristique du laser à vapeur de cuivre.

Le procédé IPVD étant destiné à ioniser la vapeur pulvérisée, la population ionique est supposée conséquente. Malheureusement, les raies faisant intervenir le niveau fondamental de l'ion (135,8 nm 136,7 nm et 147,2 nm) présentent toutes des longueurs d'onde inférieures à 180 nm, valeur en dessous de laquelle les optiques (hublots, lentilles…) sont opaques. Ne pouvant sonder le niveau fondamental, nous n'avons pas réalisé de mesures d'absorption sur l'ion. Si toutefois, moyennant l'emploi d'un spectromètre sous vide, des analyses

d'absorption sur le cuivre une fois ionisé devaient être menées, il faudrait prendre en considération les deux niveaux métastables de l'ion au travers, par exemple, des raies situées à 204,2 nm (triplet) et 211,2 nm (singulet). Un diagramme de Grotrian du cuivre une fois ionisé est reporté dans la partie d'émission optique en Figure 3.43.

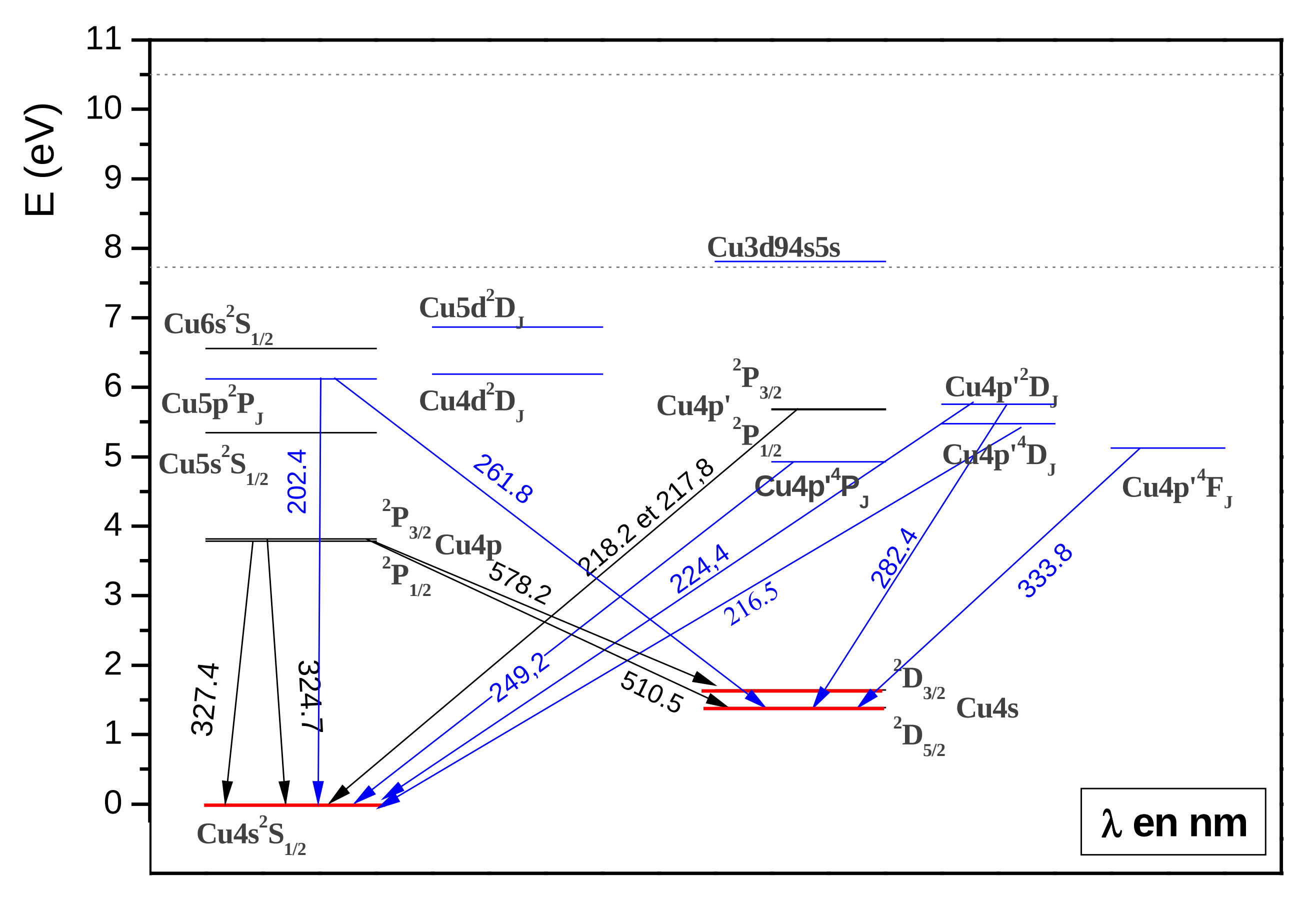



**Figure 3.28: Diagramme de Grotrian des principaux niveaux du cuivre neutre. En noir : niveaux réels. En bleu : niveaux fictifs (pondération de multiplets par le poids statistique de leurs sous niveaux).**

### *III.3.1.b Mesures d'absorption.*

Compte tenu du dispositif expérimental à notre disposition, et présenté au Chapitre 2, nous venons de voir qu'il n'est pas possible de mener une étude d'absorption résonnante sur l'ion de cuivre. Ainsi, nous nous sommes contenté de réaliser ces expériences sur le cuivre neutre. Afin de déterminer les densités des niveaux fondamental et métastables, plusieurs raies ont été retenues pour des essais préliminaires. Pour chaque niveau, nous avons ensuite conservé les deux raies présentant le signal d'absorption le plus important. Elles sont reportées, avec leur forces d'oscillateur et l'énergie des niveaux mis en jeu, dans le Tableau 3-1. Notons y l'absence de transition relative au sous niveau du métastable $4s^2D_{3/2}$ (578,2 nm notamment) pour lesquelles aucune absorption n'a été observée ce qui laisse supposer un très faible peuplement de ce sous niveau.

| Elément | λ (nm) | f | $E_{low}$ (eV) | $Config_{low}$ | $E_{up}$ (eV) | $Config_{up}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu I | 324,7 | $4,33.10^{-01}$ | 0 | $4s^2S_{1/2}$ | 3,81 | $4p^2P_{3/2}$ |
| Cu I | 327,3 | $2,19.10^{-01}$ | 0 | $4s^2S_{1/2}$ | 3,78 | $4p^2P_{1/2}$ |
| Cu I | 282,4 | $9,37.10^{-03}$ | 1,39 | $4s^2D_{5/2}$ | 5,77 | $4p^2D_{5/2}$ |
| Cu I | 510,5 | $5,08.10^{-03}$ | 1,39 | $4s^2D_{5/2}$ | 3,81 | $4p^2P_{3/2}$ |

**Tableau 3-1: Raies utilisées pour l'étude de spectroscopie d'absorption résonnante.**

Comme détaillé au chapitre 2, la densité des niveaux est obtenue à l'aide d'un code itératif nécessitant la connaissance de l'absorption A mesurée expérimentalement, des températures des lourds dans la lampe et dans le plasma, respectivement $T_e$ et $T_g$, des forces d'oscillateurs et longueurs d'onde des transitions considérées et enfin de la longueur d'absorption.

Certaines de ces données nous sont inconnues. Nous présentons ici la manière dont elles ont été estimées, et discuterons ultérieurement des erreurs induites sur la densité.

La longueur d'absorption : Les relations utilisées pour le calcul de la densité se basent sur l'hypothèse d'une vapeur thermalisée qui, par son mode de transport diffusif, se répartit dans le volume de l'enceinte. Bien que les hublots du réacteur soient distants de 40 cm, nous avons retenu une longueur d'absorption de 15 cm, distance sur laquelle le plasma ICP est particulièrement lumineux (nous rappelons que la mesure est réalisée 2 cm après la boucle, soit à 7 cm de la cathode magnétron). Puisque tous les calculs sont réalisés avec la même longueur d'absorption, une erreur commise sur celle-ci ne biaise que la valeur de la densité, pas son évolution en fonction des paramètres de fonctionnement.

### *La température de la source $T_e$.*

Afin de déterminer la température de la vapeur dans la lampe, il a été envisagé de mesurer l'élargissement Doppler des raies d'émission nous concernant. La fonction d'appareil de notre spectromètre est importante et ne permet pas la description du profil des raies. Nous avons réalisé des spectres de la lampe à l'observatoire de Meudon sur un spectromètre de 10 m de focale. Bien que la résolution de cet appareillage soit plus fine, il n'a une fois encore pas été possible de décrire le profil des raies et de calculer $T_e$.

### *La température de la vapeur $T_g$.*

Une technique souvent employée consiste à introduire à l'état de traces un gaz diatomique dans la décharge et d'utiliser ses bandes rotationnelles pour le calcul de la température. En introduisant moins de 10 % d'azote dans la décharge IPVD afin de ne pas en modifier le fonctionnement [66], nous n'avons pas observé de bande moléculaires suffisamment intenses pour réaliser ce calcul.

Face à l'impossibilité de mesurer les températures $T_e$ et $T_g$, nous avons réalisé les calculs de densité en choisissant des valeurs déterminées lors d'une thèse précédente au laboratoire. Cette étude concernait une décharge IPVD de Titane/Argon [67] où les conditions de fonctionnement de la lampe (pulse) étaient rigoureusement identiques à ce que nous avons appliqué à notre cas. Les températures avaient été déterminées en assumant un équilibre de Boltzmann entre les sous niveaux du niveau fondamental du Titane neutre. Bien que l'élément nous concernant soit différent, l'ordre de grandeur des ces températures est supposé similaire. Nous avons alors retenu comme valeurs de températures : $T_e = 1000$ K et $T_g = 700$ K.

Il a été représenté en Figure 3.29 l'évolution des densités des niveaux fondamental ($S_{1/2}$) et métastable ($D_{5/2}$) en fonction de la puissance RF pour une pression de 5 Pa et un courant magnétron de 250 mA. Pour chacun de ces niveaux est affichée la densité obtenue à partir de deux raies.

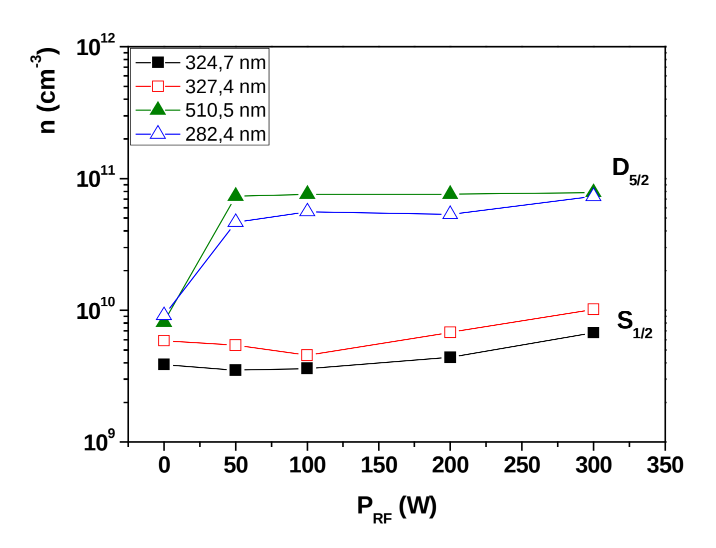



**Figure 3.29: Evolution de la densité des niveaux fondamental ($S_{1/2}$) et métastable ($D_{5/2}$) en fonction de la puissance RF. Pression: 5 Pa, Courant magnétron: 250 mA.**

Remarquons tout d'abord que pour les deux niveaux, la densité obtenue diffère selon la raie employée pour la mesure. Concernant le niveau métastable, les différences de densités peuvent être en partie liée à l'erreur de mesure du signal absorbé qui est faible pour les transitions considérées.

En revanche, les densités calculées sont très certainement faussées par des phénomènes physiques supplémentaires. Dans une étude publiée en 2011 par Naghshara et al [68] concernant des mesures de spectroscopie d'absorption résonnante sur une décharge magnétron de cuivre avec une lampe alimentée en continu, les auteurs montrent l'importance de considérer les différents isotopes du cuivre ainsi que de limiter le courant appliqué à la lampe.

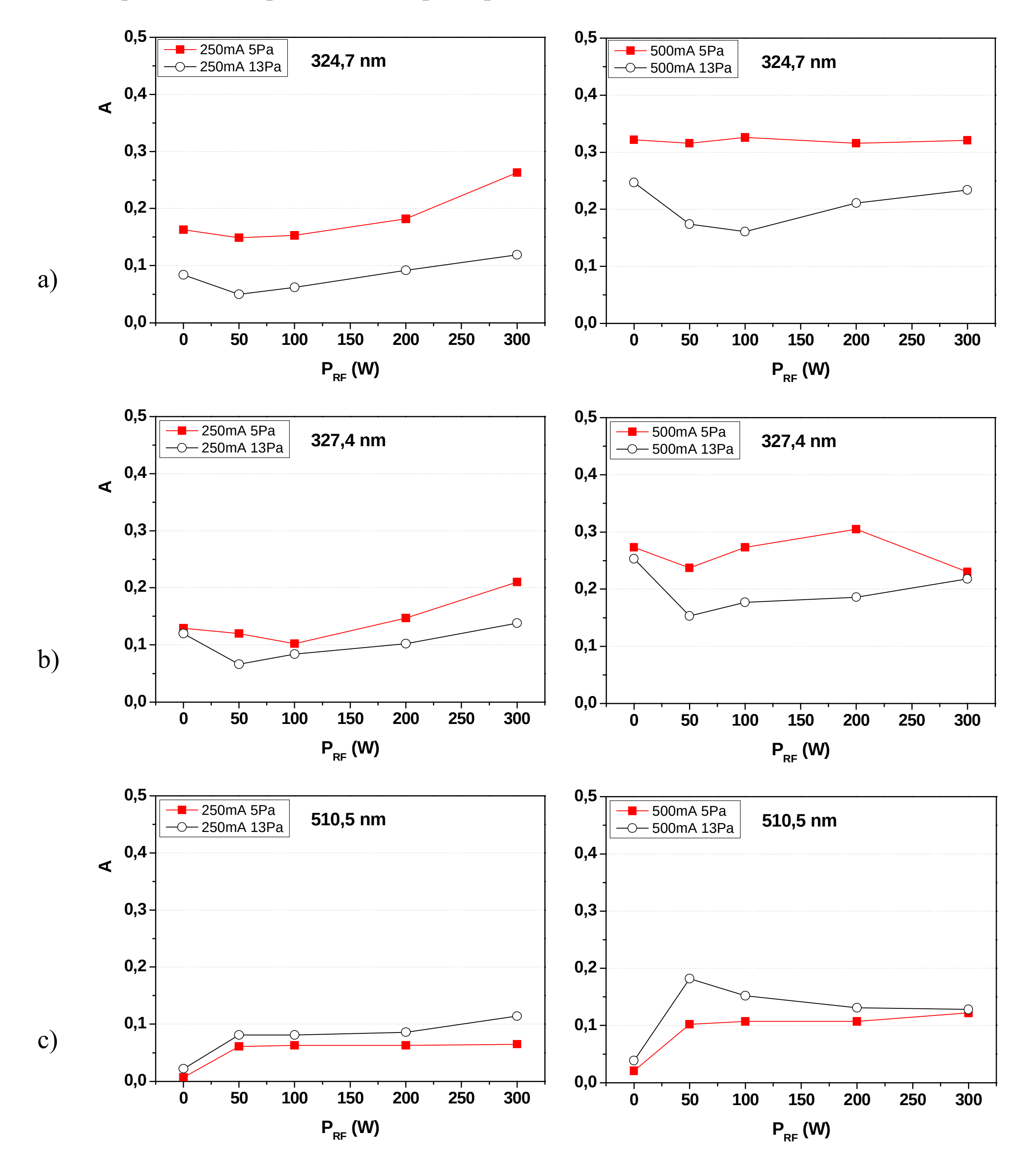
En raison de la présence à l'état naturel des isotopes $^{63}$Cu et $^{65}$Cu avec des proportions respectives 69% et 31%, il y a formation d'une structure hyper-fine induisant des profils de raies complexes et des décalages spectraux. Il en résulte globalement une sous estimation de la densité du niveau fondamental, et une différence de densité allant du simple au double selon la raie employée (324,7 ou 327,4 nm).

Au delà d'un certain courant appliqué à la lampe (5 mA), il est constaté une augmentation du signal absorbé (à conditions de fonctionnement du réacteur constantes) que les auteurs expliquent par une réabsorption importante des raies (324,7 et 327,4 nm) émises par la vapeur dans la lampe et donc un profil d'émission non gaussien. Dans notre cas, la lampe est alimentée avec un signal pulsé. Bien que sur une période le courant moyen soit faible, durant le pulse, le courant délivré est de l'ordre de 200 mA, donc bien au delà du courant assurant un profil de raie maxwellien.

Puisqu'un grand nombre d'hypothèses faites pour le calcul des densités semblent erronées, nous présentons ci-après les résultats des mesures sous forme d'absorption et non de densités. Sur chacun des graphiques suivants sont représentées les évolutions de l'absorption en

fonction de la puissance RF pour deux pressions, 5 et 13 Pa. Les cas correspondant à un courant magnétron de 250 mA sont portés en colonne de gauche, ceux de 500 mA en colonne de droite.

L'interprétation de l'évolution de l'absorption en fonction de la puissance RF est délicate. En effet, l'apport d'énergie par le plasma RF induit un échauffement du gaz qui en modifie la température. Les profils d'absorption peuvent donc évoluer avec $P_{RF}$.



d)

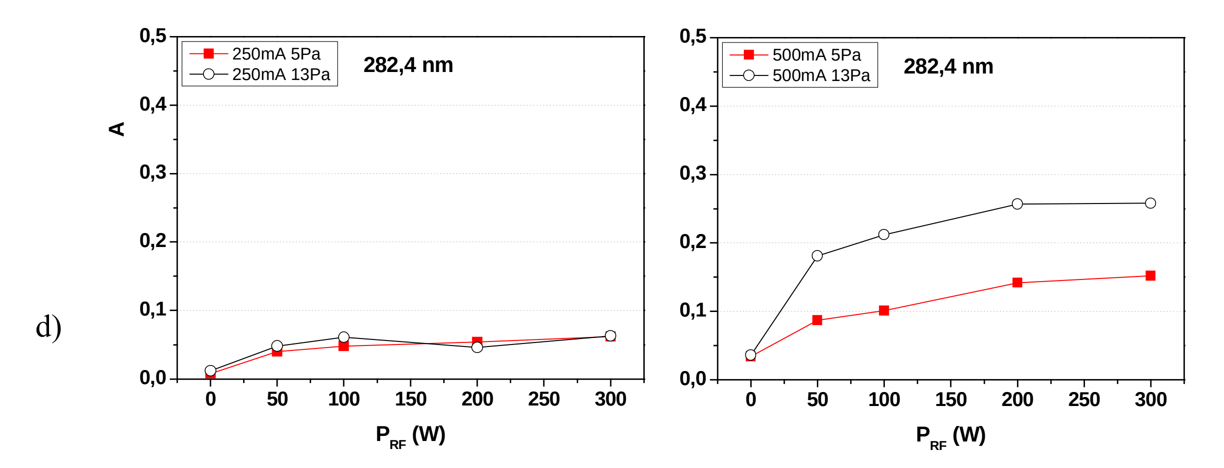



**Figure 3.30 : Evolution de l'absorption de différentes raies en fonction de la puissance RF. A gauche, $I_{Mag}$ = 250 mA. A droite, $I_{Mag}$ = 500 mA. Niveau fondamental : a) 324,7 nm, b) 347,4 nm. Niveau métastable $^2D_{5/2}$ : c) 510,5 nm, d) 282,4 nm.**

L'évolution de l'absorption n'est donc pas forcément rigoureusement identique à celle des densités. Pour ces raisons, nous n'allons commenter que les points à 0 et 50 $W_{RF}$ afin d'observer l'influence de l'ajout du plasma secondaire sur la vapeur pulvérisée.

Observons tout d'abord les raies situées à 324,7 et 327,4 nm relatives au niveau fondamental du cuivre neutre. Nous pouvons retenir deux informations principales, outre le fait qu'en augmentant le courant magnétron, l'absorption augmente logiquement (pulvérisation plus importante). La première montre qu'en augmentant la pression, l'absorption par le niveau fondamental diminue. La seconde concerne le passage entre le fonctionnement purement magnétron ($P_{RF}$=0W) et le fonctionnement IPVD ($P_{RF}$=50W). Sur chacune des courbes, le signal absorbé décroît, et ce de manière plus importante à 13 Pa qu'à 5 Pa.

Réciproquement, le comportement des raies propres au niveau métastable (510,5 et 282,4 nm), montre que l'absorption augmente d'une part avec la pression et d'autre part en ajoutant la décharge RF.

Ces observations laissent supposer un dépeuplement du niveau fondamental vers des états excités, tel que le métastable, par les collisions électron-neutre. Ces collisions sont plus fréquentes à haute pression et encore plus nombreuses par l'apport d'électrons supplémentaires par le plasma RF.

En considérant d'une part les mesures de densités réalisées par Naghshara et al [68], où il est montré une prépondérance du niveau métastable comparé au fondamental à 1,4 Pa (leur pression la plus élevée) pour des puissances magnétron similaires aux nôtres et d'autre part le phénomène de saturation de l'émission laser liée à l'accumulation de peuplement sur le métastable observé de manière récurrente dans le laser à vapeur de cuivre [69, 70], la décharge IPVD de cuivre semble très efficace pour la production de cuivre métastable. Cet état excité à forte durée de vie semble donc tenir une place importante dans le transport d'énergie du plasma vers le substrat.

Les mesures d'absorption que nous avons réalisé semblent montrer que le procédé IPVD conduit à un fort peuplement du niveau métastable $^2D_{5/2}$ du cuivre. En revanche, compte tenu de certaines précautions nécessaires (courant de lampe, isotopes, températures…) pour le dépouillement, il serait intéressant de pouvoir mener une nouvelle campagne d'expérience afin de disposer des densités des niveaux.

## III.3.2. Spectroscopie d'émission optique.

En complément des analyses de spectroscopie d'absorption résonnante, des mesures d'émission optique ont été réalisées pour poursuivre l'étude de la décharge IPVD. Les différentes transitions étudiées sont répertoriées dans le Tableau 3-2. Celui-ci comporte les niveaux relatifs à ces transitions, leurs énergies et les forces d'oscillateur associées. Concernant l'argon, deux raies ont été retenues, une pour l'ion centrée à 488,0 nm, et une pour le neutre localisée à 750,4 nm. Concernant le cuivre, nous nous sommes attardés sur un plus grand nombre de transitions avec notamment l'émission du premier niveau radiatif (doublet : $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$) vers l'état fondamental ($^2S_{1/2}$) d'une part, avec les raies situées à 324,7 et 327,4 nm, et d'autre part vers les deux métastables ($^2D_{3/2}$ et $^2D_{5/2}$) au travers des raies situées à 510,5 et 570,0 nm. Sont également étudiés les comportements d'une raie de cuivre neutre provenant d'un niveau excité proche de la limite d'ionisation (406,2 nm) et d'une raie ionique issue du premier niveau radiatif de l'ion et retombant sur un singulet métastable (211,2 nm).

| Elément | λ (nm) | Niveau Haut | $E_{haut}$ (eV) | Niveau bas | $E_{bas}$ (eV) | f |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ar I | 750,4 | $^2P_{1/2}$ | 13,5 | $^1S_{1/2}$ | 11,8 | 1,25E-01 |
| Ar II | 488,0 | $^3P_{5/2}$ | 19,7 | $^1S_{3/2}$ | 17,1 | 4,41E-01 |
| Cu I | 324,7 | $4p^2P_{3/2}$ | 3,8 | $4s^2S_{1/2}$ | 0 | 4,33E-01 |
| Cu I | 327,4 | $4p^2P_{1/2}$ | 3,8 | $4s^2S_{1/2}$ | 0 | 2,19E-01 |
| Cu I | 406,2 | $^2D_{5/2}$ | 6,9 | $^2P_{2/3}$ | 3,8 | 7,80E-02 |
| Cu I | 510,5 | $4p^2P_{3/2}$ | 3,8 | $4s^2D_{5/2}$ | 1,4 | 5,08E-03 |
| Cu I | 570,0 | $4p^2P_{3/2}$ | 3,8 | $4s^2D_{3/2}$ | 1,6 | 1,22E-03 |
| Cu II | 211,2 | $^1P_{3/2}$ | 9,1 | $^1S_{1/2}$ | 3,3 | 1,86E-01 |

**Tableau 3-2: Transitions étudiées par spectroscopie d'émission optique.**

Dans un premier temps, observons le comportement des deux raies d'argon pour une pression de 13 Pa en fonctionnement ICP ($I_{Mag}$=0 mA). L'évolution de l'intensité des raies est présentée en fonction de la puissance RF puis de la densité électronique respectivement sur les Figure 3.31 et Figure 3.32. Les valeurs de densités électroniques proviennent des mesures de sonde de Langmuir présentées précédemment dans ce chapitre.

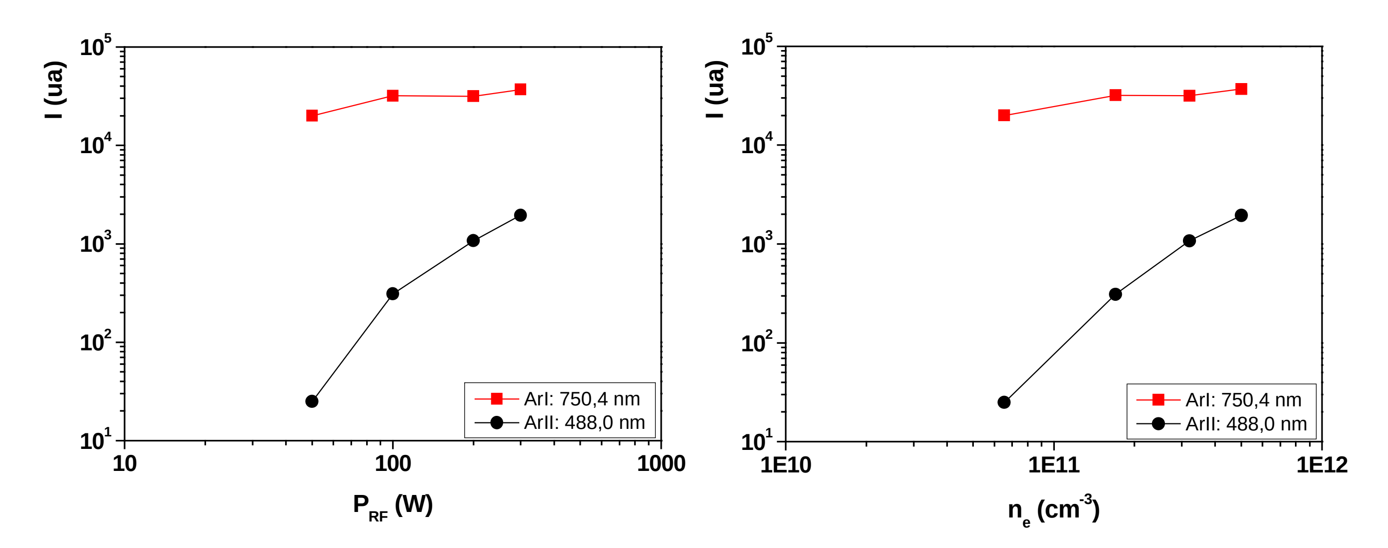



**Figure 3.31: Evolution de l'intensité des raies ArI (750nm) et ArII (488nm) en fonction de la puissance RF. P=13Pa, $I_{Mag}$= 0mA.**

**Figure 3.32: Evolution de l'intensité des raies ArI (750nm) et ArII (488nm) en fonction de la densité électronique. P=13Pa, $I_{Mag}$= 0mA.**

Nous avons vu avec les analyses par sonde de Langmuir que la densité électronique variait, en échelle log-log, de manière quasi linéaire avec la puissance RF dès lors que la décharge est couplée inductivement. Ainsi, l'évolution de l'intensité des raies en fonction de $P_{RF}$ ou de $n_e$ est similaire. La raie de Cu neutre présente une intensité importante dès 50W et qui évolue peu avec la puissance RF. La raie ionique est quant à elle très dépendante de la densité électronique et semble évoluer linéairement avec cette dernière. Le changement de pente observable avec $P_{RF}$ en abscisse est certainement lié à la proximité de la transition entre couplage capacitif et inductif du plasma RF. A 50W, le régime linéaire (Log $n_e$= k Log $P_{RF}$) n'est pas tout à fait établi.

Pour la suite de cette étude, sont présentées les évolutions en fonction de la puissance RF des intensités des différentes raies répertoriées dans le Tableau 3-2 en fonctionnement IPVD. Deux courants magnétron (250 et 500 mA) et trois pressions (2, 8 et 13 Pa) ont été retenus comme paramètres de fonctionnement. Notons toutefois que pour cette série de mesures, les temps d'intégration (durées d'acquisition) sont différents de ceux employés pour les Figure 3.31 et Figure 3.32. Aussi, seule l'évolution des raies d'argon seront comparables, pas leurs intensités.

L'évolution des raies ArI et ArII en fonction des différents paramètres de décharge sont présentés respectivement en Figure 3.33 et Figure 3.34.

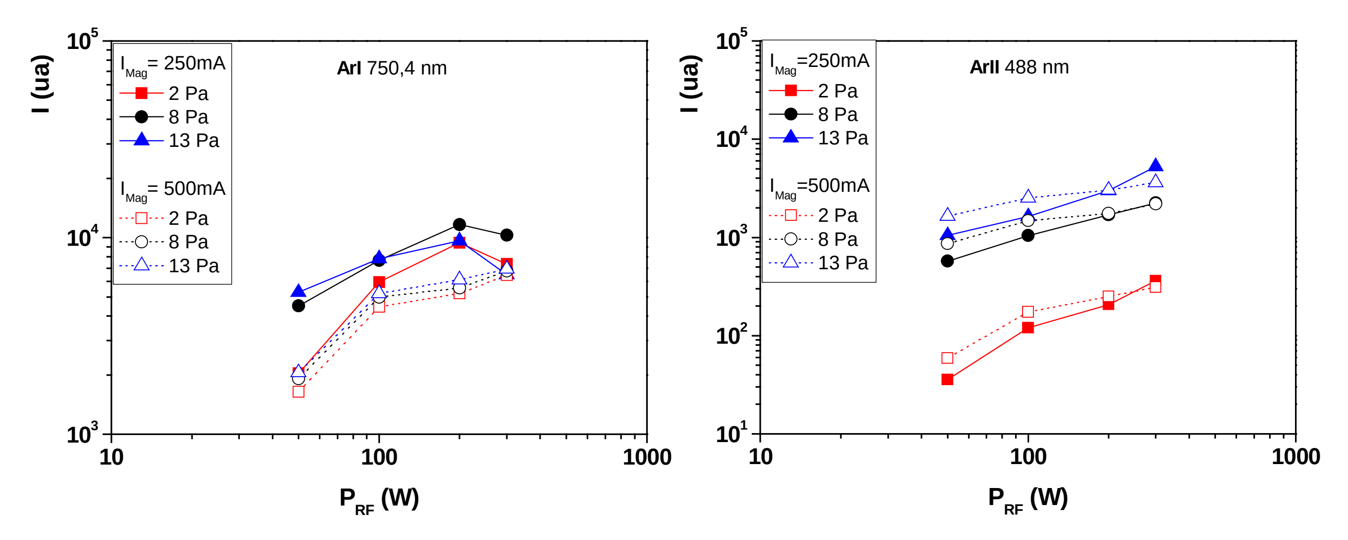



**Figure 3.33: Intensité de la raie ArI 750,4 nm en fonctionnement IPVD en fonction de la puissance RF.**

**Figure 3.34: Intensité de la raie ArII 488,0 nm en fonctionnement IPVD en fonction de la puissance RF.**

Observons tout d'abord la raie d'argon neutre. Contrairement au fonctionnement ICP, l'intensité de la raie à 750,4 nm semble plus fortement influencée par la puissance RF. Ce phénomène est lié à la présence de cuivre et est par conséquent plus marqué pour un courant magnétron de 500 mA. Dans la mesure où le cuivre présente des niveaux d'excitation et d'ionisation largement inférieurs en énergie à ceux de l'argon, les électrons de la décharge vont prioritairement déposer leur énergie sur les atomes métalliques réduisant leur contribution à l'excitation de l'argon. En d'autres termes, il y a refroidissement de la fdee par les atomes de cuivre, et ce d'autant plus que leur concentration est élevée. L'intensité de la raie ArI est par conséquent d'autant plus limitée que le courant magnétron est élevé.

L'augmentation de la puissance RF conduit à une augmentation de la densité électronique mais contribue également au chauffage du gaz et donc à la diminution de la densité en atomes du milieu plasma. La saturation de la raie à 750,4 nm est certainement le fruit de phénomènes antagonistes. De plus, les collisions Penning ($Ar^* + Cu \Rightarrow Cu^+ + Ar + e^-$) dans l'équilibre de la décharge ne peuvent être ignorées. Celles-ci, d'autant plus importantes que la pression est élevée, contribuent également au dépeuplement du niveau haut de la transition considérée limitant ainsi l'intensité radiative.

Concernant la raie ionique ArII située à 488,0 nm, l'évolution linéaire (en échelle logarithmique) de l'intensité avec la puissance RF est globalement conservée. Une modification des « pentes » avec les conditions de décharge est toutefois observée. L'intensité d'une raie peut être exprimée en fonction de la puissance RF de la manière suivante :

$$I = k.P_{RF}^{\alpha}$$

Où $\alpha$ représente la pente en échelle log-log de $I=f(P_{RF})$ et témoigne en général du nombre effectif d'étapes pour le peuplement du niveau excité. Cependant, il faut remarquer que cette valeur de $\alpha$ dépend à la fois des voies d'excitation (mono ou multi-étapes) de l'état considéré mais également des canaux de destruction. Certes la désexcitation radiative intervient, mais aussi les collisions électroniques, les transferts d'excitation, les collisions Penning… Pour chaque condition de décharge, les pentes ont été reportées dans le Tableau 3-3.

| | $I_{Mag}$ | | |
|---|---|---|---|
| Pression | 0 mA | 250 mA | 500mA |
| 2 Pa | / | 0,98 | 0,53 |
| 8 Pa | / | 0,7 | 0,34 |
| 13 Pa | 1,68 | 1 | 0,32 |

**Tableau 3-3: Pentes des droites en échelle log-log de $I_{Ar^{+*}}$=f($P_{RF}$)**

Il est difficile de pouvoir conclure avec ces seules observations sur les processus réels d'excitation du gaz vers les niveaux ioniques excités, néanmoins plusieurs « chemins » sont envisagés. Tout d'abord une ionisation se faisant en plusieurs étapes à partir du niveau fondamental du neutre via des collisions avec des électrons peu énergétiques, mais une ionisation directe par collision avec des électrons très énergétiques n'est pas exclue. En effet, Benzeggouta et al [71, 72] montrent que dans les décharge IPVD existe une fuite d'électrons énergétiques provenant du magnétron vers le plasma RF. Ce processus pourrait être à l'origine de l'intensité plus importante de la raie ionique à 500 mA par rapport à celle observée à 250 mA. Certes la densité de cuivre est plus importante à fort courant magnétron, refroidissant les électrons du plasma RF, mais la production d'électrons secondaires énergétiques produits à la cathode et accélérés dans la gaine cathodique l'est également. Quoi qu'il en soit, l'ionisation de l'argon se fait simultanément en une et plusieurs étapes où les contributions de chaque processus évolue en fonction des paramètres de décharge.

Après avoir étudié succinctement l'évolution des raies d'argon neutre et ionisé, observons le comportement des différentes raies de cuivre retenues pour cette étude. Les Figure 3.35 et Figure 3.36 représentent les raies émises par le premier niveau radiatif (doublet) respectivement situées à 327,4 nm et 324,7 nm.

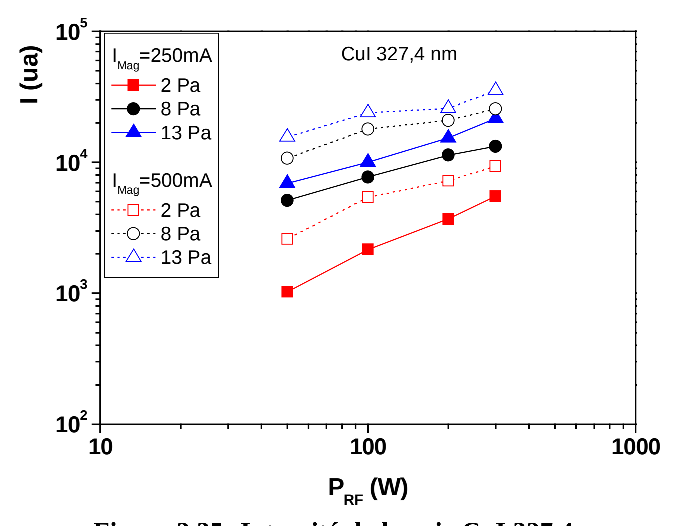



**Figure 3.35: Intensité de la raie CuI 327,4 nm en fonctionnement IPVD en fonction de la puissance RF.**

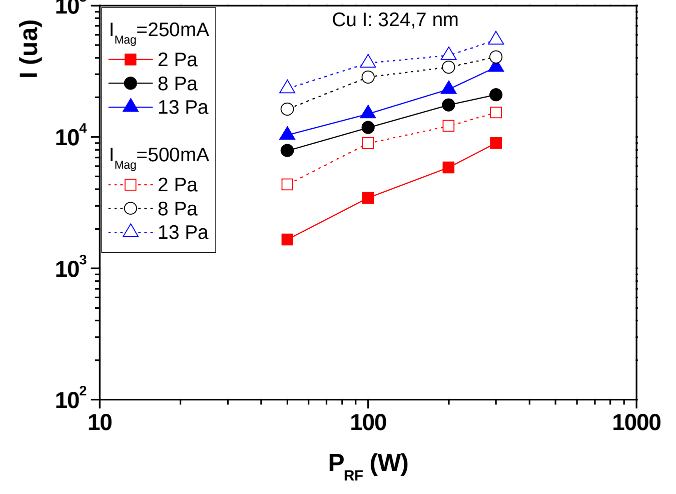



**Figure 3.36: Intensité de la raie CuI 324,7 nm en fonctionnement IPVD en fonction de la puissance RF.**

La puissance RF qui contrôle la densité électronique, le courant magnétron qui gère la production de vapeur métallique et la pression qui régit la densité des espèces lourdes ont pour effet commun lorsqu'ils augmentent de favoriser les collisions électron-lourd et ainsi de conduire au peuplement des états excités du cuivre comme cela est ici observable pour les niveaux émetteurs $4p^2P_{3/2}$ et $4p^2P_{1/2}$.

Pour ces deux raies, les niveaux émetteurs témoignent d'une configuration électronique de l'atome cuivre quasiment identique. Aussi, l'intérêt d'observer ces deux raies est de vérifier qu'elles présentent un comportement identique afin d'en utiliser une comme référence pour la suite de l'étude de la vapeur. A ce titre, le rapport d'intensité de ces raies en fonction des différents paramètres de décharge est présenté en Figure 3.37. Aucune variation du rapport d'intensité n'est visible avec les conditions de décharge. Ce rapport reste fixe (0,7) ce qui témoigne d'un parfait équilibre entre les deux sous niveaux $4p^2P_{3/2}$ et $4p^2P_{1/2}$. La raie de 324,7 nm de longueur d'onde est retenue comme référence plutôt que celle émettant à 327,4 nm dans la mesure où son niveau émetteur $4p^2P_{3/2}$ autorise des transitions radiatives vers les deux niveaux métastables là où le niveau $4p^2P_{1/2}$ ne permet de transition que vers un seul d'entre eux.

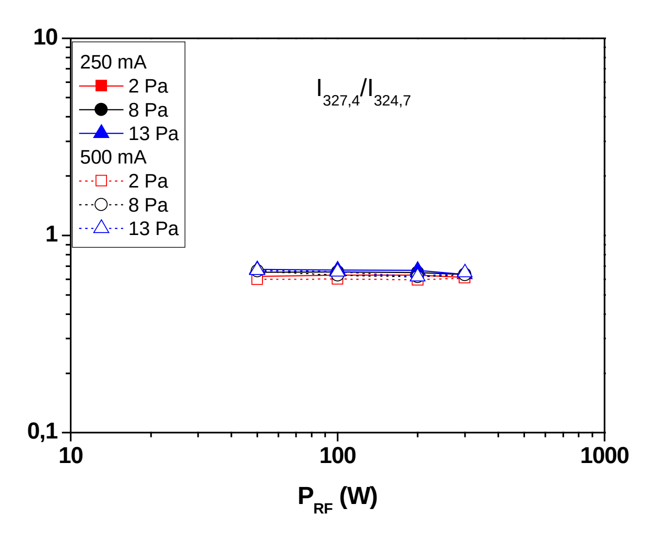



**Figure 3.37: Rapport d'intensité des raies situées à 327,4 et 324,7 nm en fonction de la puissance RF pour différents courants magnétrons et pressions.**

Outre la désexcitation radiative du niveau $4p^2P_{3/2}$ vers le fondamental de l'atome de cuivre («324,7 nm), deux transitions permettent la désexcitation vers les niveaux métastables $4s^2D_{5/2}$ et $4s^2D_{3/2}$, les raies respectives étant situées à 510,5 et 570,0 nm. Les évolutions de l'intensité de ces raies avec les différentes conditions de décharge sont présentées en Figure 3.38 et Figure 3.39. Afin de mettre en évidence les différences de comportement des raies émises par le niveau $4p^2P_{3/2}$, les rapports d'intensité des raies à 510,5 et 570,0 nm avec la raie à 324,7 nm ont été dressés et sont présentés en Figure 3.40, Figure 3.41 et le rapport des deux raies à 510,5 et 570 nm en Figure 3.42.

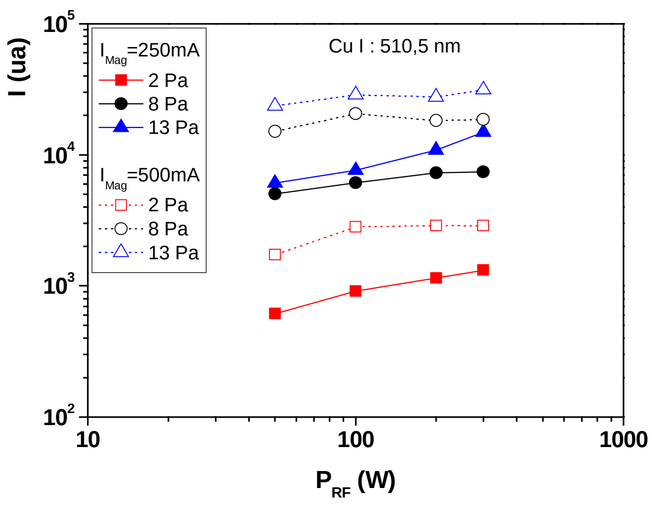



**Figure 3.38: Intensité de la raie CuI 510,5 nm en fonctionnement IPVD en fonction de la puissance RF.**

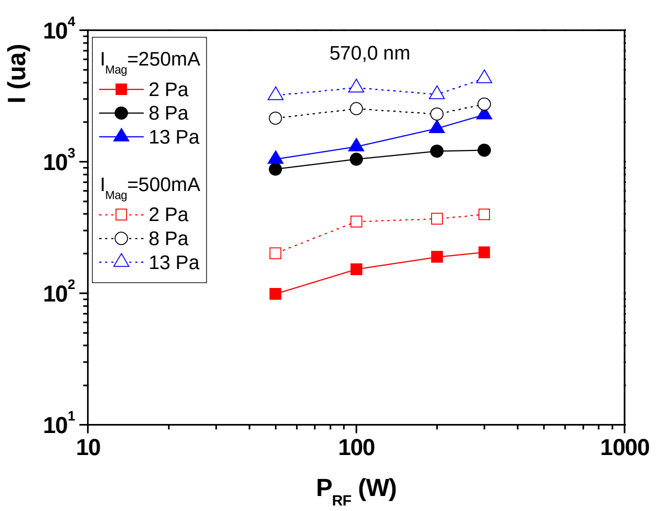



**Figure 3.39: Intensité de la raie CuI 570,0 nm en fonctionnement IPVD en fonction de la puissance RF.**

Les courbes montrant l'évolution des raies situées à 510,5 et 570,0 nm présentent globalement la même allure, ce qui semble normal puisqu'elles sont émises par le même niveau. Leurs intensités sont fortement influencées par la pression, lorsque celle-ci augmente, la concentration de cuivre le fait également. Il en va de même lorsque le courant magnétron augmente. En revanche, lorsque la puissance RF croît, l'intensité de ces deux raies semble saturer alors que nous avions observé une croissance quasi linéaire de la raie retombant sur le fondamental du cuivre (324,7 nm). Ce phénomène est plus facilement observable sur les rapports d'intensités. Ces rapports seront notés $r_1$ pour $I_{510,5}/I_{324,7}$, $r_2$ pour $I_{570,0}/I_{324,7}$ et enfin $r_3$ pour $I_{570,0}/I_{510,5}$.

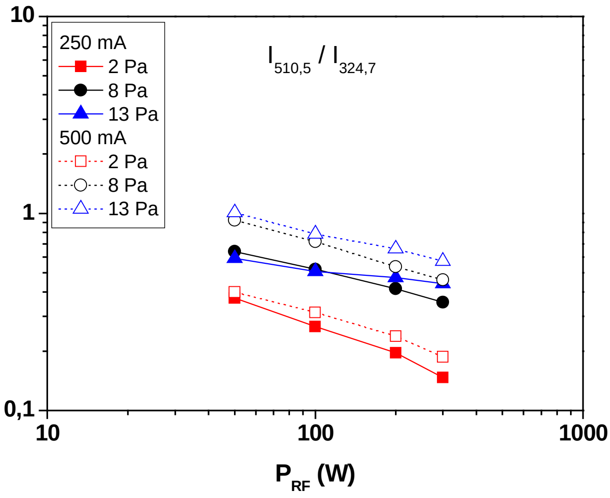



**Figure 3.40: Rapport d'intensité des raies émises à 510,5 et 324,7 nm en fonction de la puissance RF pour différents courants magnétrons et pressions.**

**Figure 3.41: Rapport d'intensité des raies émises à 570,0 et 324,7 nm en fonction de la puissance RF pour différents courants magnétrons et pressions.**

Dans la mesure où les raies dont nous avons fait le rapport d'intensités proviennent du même niveau, leurs rapports devraient être constant. La diminution de ce rapport avec la puissance RF peut, nous semble t'il, n'être attribuée qu'à une réabsorption des raies 510,5 et 570,0 nm par les niveaux inférieurs des transitions auxquelles elles sont associées. Ces niveaux

métastables sont donc a priori très peuplés, ce qui est cohérent avec les observations menées précédemment en spectroscopie d'absorption résonnante.

Le peuplement des deux niveaux métastables n'est pourtant pas identique. Sur la Figure 3.41, $r_2$ semble saturer avec la pression, les courbes quasiment confondues à 8 et 13 Pa indépendamment du courant magnétron laisse supposer un équilibre entre le niveau métastable $4s^2D_{3/2}$ et le fondamental $4s^2S_{1/2}$. Sur la Figure 3.40, $r_1$ ne montre pas de saturation avec la pression, mais plutôt avec le courant magnétron.

Enfin le rapport $r_3$ des raies retombant sur les métastables est présenté en Figure 3.42. Il semble en observant les différentes courbes que l'équilibre entre les niveaux $4s^2D_{5/2}$ et $4s^2D_{3/2}$ soit indépendant de la puissance RF et de la pression, $r_3$ étant constant lorsque ces paramètres évoluent. En revanche, ce rapport d'intensité chute avec le courant magnétron. L'absorption sur la raie à 510,5 nm est donc plus forte que pour la raie à 570,0 nm. Le niveau métastable $4s^2D_{5/2}$ est a priori plus peuplé que le niveau $4s^2D_{3/2}$ ce qui est cohérent avec le fait que nous n'avons pas observé d'absorption sur ce dernier lors des mesures de spectroscopie d'absorption résonnante.

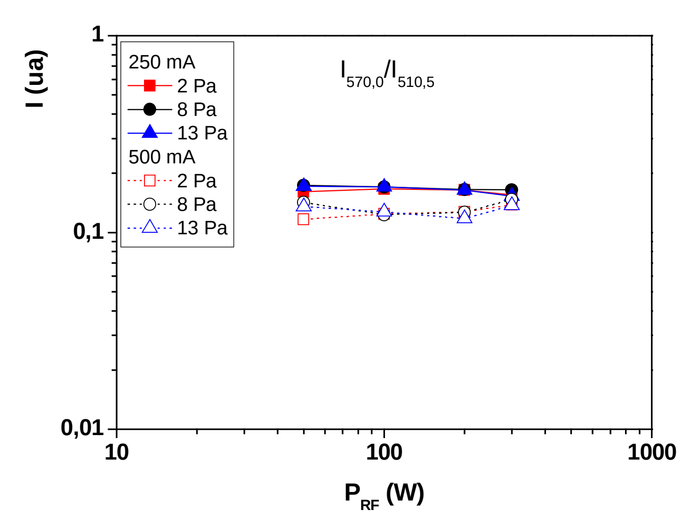



**Figure 3.42: Rapport d'intensités des raies situées à 570,0 et 510,5 nm en fonction de la puissance RF pour différents courants magnétrons et pressions.**

Les dernières mesures d'émission optique concernent le cuivre une fois ionisé. Un diagramme de Grotrian des ses premiers niveaux d'excitation est dressé en Figure 3.43. Les transitions représentées en gris tombent sur le premier état fondamental de l'ion $Cu^+$ qui présente une configuration de cœur $3d^{10}$. Ces raies correspondent toutes une longueur d'onde inférieure à 180 nm ce qui ne les rend pas observables avec notre appareillage. Les raies que nous avons étudiées (en rouge) présentent des longueurs d'onde de 204,3 et 211,2 nm. La première correspond à une transition entre l'état $^4p1P_1$ et l'état métastable $^4s1D_2$ qui présente une configuration de cœur en $3D^9\ ^4s$. La deuxième raie correspond à une transition entre l'état $^4p3D_3$ et le second état fondamental de l'ion $^4s3D_1$ qui présente également une configuration de cœur en $3D^9\ ^4s$.

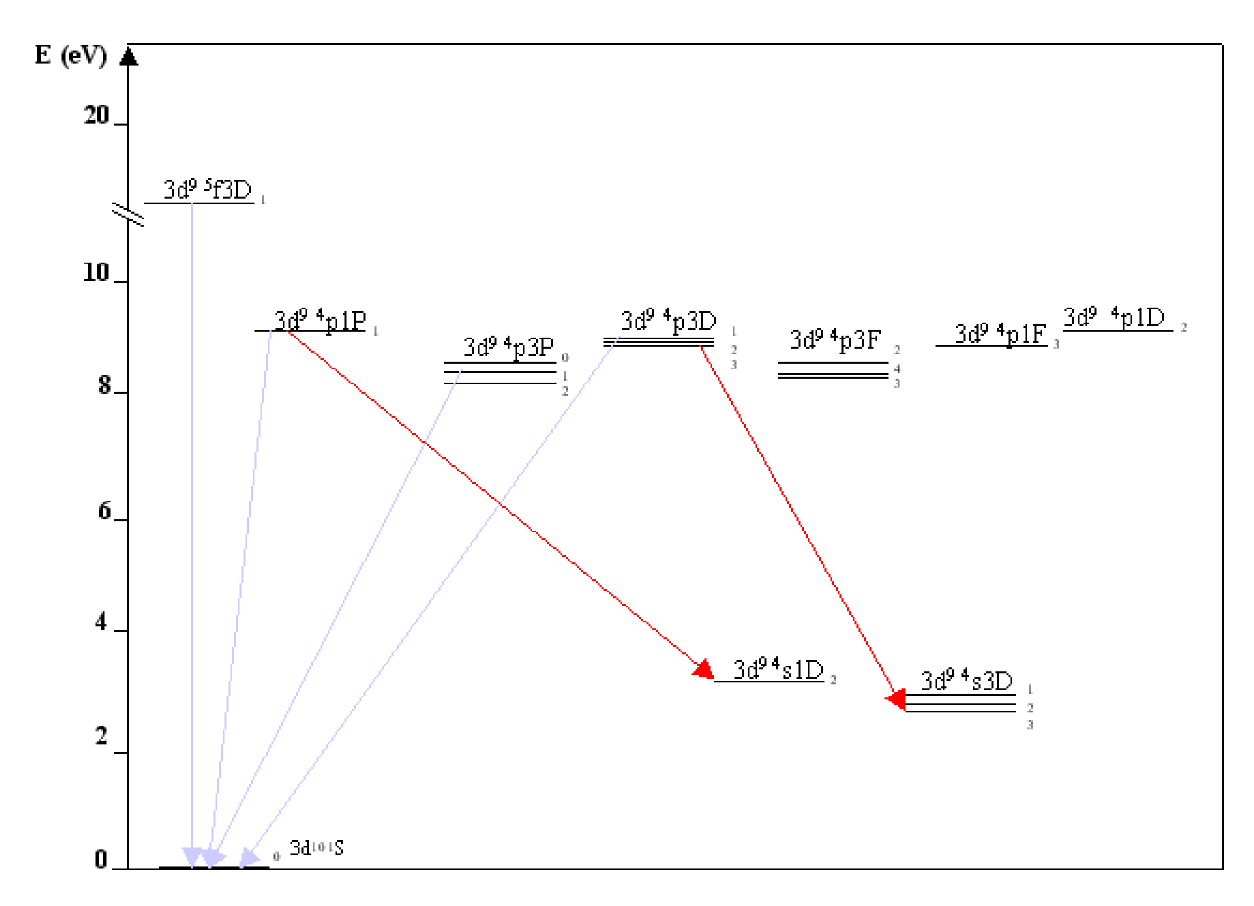



**Figure 3.43: Diagramme de Grotrian du cuivre une fois ionisé.**

Les évolutions de l'intensité des raies émettant à 204,3 et 211,2 nm en fonction des conditions de décharge sont présentées respectivement sur les Figure 3.44 et Figure 3.45.

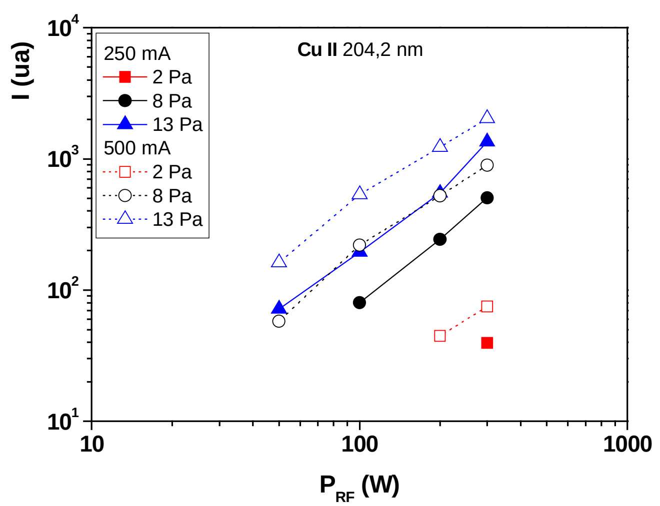



**Figure 3.44: Evolution en fonction de la puissance RF de l'intensité de la raie CuII située à 204,3 nm.**

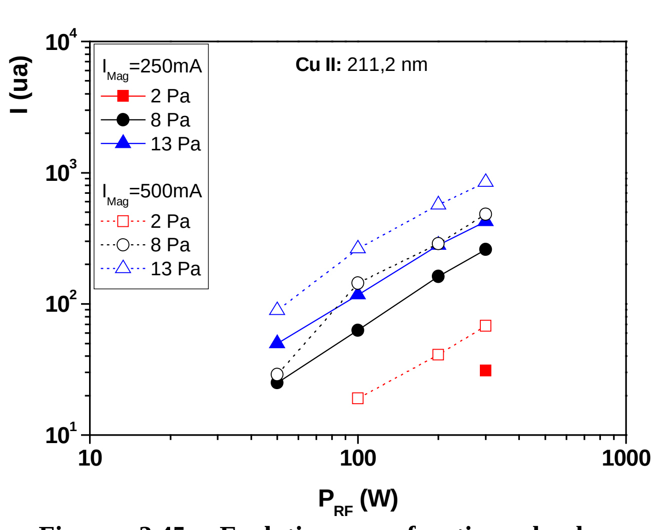



**Figure 3.45: Evolution en fonction de la puissance RF de l'intensité de la raie CuII située à 211,2 nm.**

Les deux raies ioniques observées ici mettent en jeu des états présentant des niveaux d'énergie voisins ; aussi, il n'est pas surprenant de constater pour ces deux transitions une dépendance similaire aux conditions de décharge. Les différentes courbes montrent que l'intensité des raies ioniques est influencée par tous les paramètres que nous avons fait varier.

Notons qu'à faible pression (2 Pa), l'émission de ces raies n'est observable qu'à partir de 100 $W_{RF}$, l'intensité étant renforcée lorsque le courant magnétron croit. A plus fortes pressions, il est également observé une augmentation de l'intensité des raies avec $P_{RF}$ (dépendance linéaire) et $I_{Mag}$. Le peuplement des états excités considérés semble donc être la conséquence de plusieurs types de collisions ($e^-$ - Cu, Cu - $Ar^*$…). Les pentes pour les différentes conditions de décharge sont reportées dans le Tableau 3-4. Le fait que chacune d'entre elles soit supérieure à 1 confirme l'existence de différentes contributions à l'ionisation/excitation du cuivre, via en particulier les deux états de base de $Cu^+$ et les états métastables de Cu et $Cu^+$.

| | 204,3 nm | | 211,2 nm | |
|---|---|---|---|---|
| P (Pa) | 250 mA | 500 mA | 250 mA | 500 mA |
| 5 | | 1,26 | | 1,15 |
| 8 | 1,66 | 1,27 | 1,32 | 1,52 |
| 13 | 1,46 | 1,21 | 1,2 | 1,25 |

**Tableau 3-4: Pentes de I=f($P_{RF}$) des raies émises à 204,3 et 211,2 nm pour les différentes conditions de décharge.**

A titre d'exemple, plusieurs mécanismes d'ionisation puis d'excitation du niveau fondamental du cuivre neutre (Cu $3d^{10}$ 4s ) vers le niveau supérieur de la raie à 211,2 nm ($Cu^+$ $3d^9$ 4p $^1S$ ) sont proposés ci-après.

Une premiere voie, par collisions électroniques en deux étapes via le 1$^{er}$ niveau d'ionisation du cuivre ($Cu^+$ $3d^{10}$ ) est :

$$Cu\ 3d^{10}\ 4s + e \rightarrow Cu^+\ 3d^{10} + 2e$$

suivie de :

$$Cu^+\ 3d^{10} + e \rightarrow Cu^+\ 3d^9\ 4p\ ^1S + e$$

ou via le 2$^{nd}$ niveau d'ionisation du cuivre ($Cu^+$ $3d^9$ 4s) :

$$Cu\ 3d^{10}\ 4s + e \rightarrow Cu^+\ 3d^9\ 4s\ ^3D + 2e$$

suivie de :

$$Cu^+\ 3d^9\ 4s + e \rightarrow Cu^+\ 3d^9\ 4p + e$$

Une seconde voie est l'ionisation/excitation directe par collision électronique :

$$Cu\ 3d^{10}\ 4s + e \rightarrow Cu^+\ 3d^9\ 4p\ ^1S + 2\ e$$

Bien évidemment, d'autres mécanismes sont très probablement mis en jeu avec notamment l'ionisation à partir des niveaux métastables 2D5/2 et 2D3/2, soupçonnés d'être fortement peuplés. Les collisions Penning ($Ar^* + Cu \rightarrow Ar + Cu^{+*} + e$) et aussi le transfert d'ionisation ($Ar^+ + Cu \rightarrow Ar + Cu^{+*}$) sont des mécanismes devant également contribuer à l'ionisation de la vapeur de cuivre.

## III.3.3. Conclusion sur les diagnostics optiques

Les analyses présentées dans cette partie étaient destinées à l'étude du comportement de la phase gazeuse du procédé IPVD. Pour cela, deux techniques ont été utilisées, la spectroscopie d'absorption résonante et la spectroscopie d'émission optique.

Avec la première technique, il nous a été possible de déterminer l'absorption par les niveaux fondamental et métastables du rayonnement émis par une lampe à cathode creuse de cuivre alimentée à l'aide d'un signal pulsé. Face à la difficulté rencontrée pour estimer la température de la vapeur de cuivre, mais également face à la méconnaissance des profils des raies émises par la lampe et à la non prise en compte de la structure hyperfine et isotopique du cuivre, le calcul des densités absolues des espèces que nous avons sondées n'a pu être effectué. Néanmoins, en regardant la manière dont évolue l'absorption avec les paramètres de décharge, il est possible de suggérer une forte dépendance, par rapport à la puissance RF, du peuplement du niveau métastable $^3D_{5/2}$; l'absorption par ce niveau augmente fortement lorsque l'on allume la décharge RF.

Une campagne ultérieure de mesure, avec comme objectif la détermination des densités d'espèces, pourrait toutefois être entreprise en tenant compte des précautions évoquées par Naghshara et al. En complément de l'analyse des niveaux métastables et fondamental du cuivre neutre, il serait envisageable, bien que délicat, d'effectuer une série de mesure sur le second niveau fondamental de l'ion cuivre pour lequel des raies associées sont émises par la lampe au delà de 200 nm, longueur d'onde en deçà de laquelle le rayonnement n'est pas transmis par les optiques . Une estimation expérimentale du taux d'ionisation de la vapeur pourrait alors être établie.

Avec la seconde technique d'analyse du plasma, la spectroscopie d'émission optique, nous avons observé le comportement de raies ioniques et neutres de l'argon et du cuivre en faisant varier le courant magnétron, la puissance RF et la pression de travail.

Les analyses menées sur l'argon indiquent une faible dépendance du peuplement du premier niveau (raie à 750,4 nm) par rapport à la puissance RF lorsque le magnétron est éteint. En ajoutant de la vapeur de cuivre dans l'enceinte ($I_{Mag}$ = 250 et 500 mA), l'intensité de cette raie diminue fortement pour une puissance RF de 50 W. A cette puissance, la densité électronique est relativement faible ce qui laisse supposer une consommation de l'énergie des électrons du plasma RF préférentiellement par le cuivre qui présente des énergies d'excitation inférieur à l'argon. Ce comportement est d'autant plus marqué que le courant magnétron est élevé.

Le peuplement du niveau excité de l'ion (raie à 488,0 nm) semble différent. Cette raie montre une dépendance linéaire (en échelle logarithmique) vis à vis de la puissance RF et indépendamment de la pression dans le réacteur. L'influence du cuivre sur le peuplement de ce niveau excité est visible au regard des pentes des droites $I_{Ar+*}=f(P_{RF})$, celles-ci passant, à 13 Pa, de 1,68 à moins de 0,32 pour des courants magnétron respectifs de 0 et 500 mA. Pour interpréter cela, nous avons considéré deux contributions à l'ionisation. La première contribution se fait par les électrons peu énergétiques du plasma RF qui induisent un peuplement du niveau ionique considéré en plusieurs étapes. La seconde contribution fait intervenir des électrons très énergétiques en provenance du plasma magnétron, ceux-ci induiraient un peuplement du niveau excité de l'ion argon en une seule étape. A mesure que le courant magnétron augmente, la quantité de cuivre introduite dans le plasma RF, tout comme la quantité d'électrons énergétiques augmente. Le cuivre a tendance à 'consommer' les électrons du plasma RF responsable de l'ionisation en plusieurs étapes de l'argon (électrons d'énergie limité ou intermédiaire), tandis que les électrons énergétiques favorisent l'ionisation directe. La première contribution disparaissant au dépend de la seconde, les pentes des droites $I_{Ar+*}=f(P_{RF})$ diminuent pour un courant magnétron croissant.

Concernant l'analyse du cuivre, nous nous sommes intéressés tout d'abord à l'émission du premier niveau radiatif du cuivre neutre vers le niveau fondamental et les niveaux métastables au travers des raies émises à 324,7, 510,5 et 570,0 nm. L'évolution des différents rapports d'intensité de ces raies devraient être constants lorsque les paramètres de décharge évoluent puisque chacune de ces raies est émise par le même niveau. Or, il apparaît une diminution avec la puissance RF du rapport entre les raies aboutissant aux métastables et la raie aboutissant au fondamental ce qui implique une réabsorption importante des raies émises à 510,5 et 570,0 nm par les niveaux métastables associés. Ces résultats confirment les suppositions apportées par les mesures d'absorption concernant le fort peuplement du niveau $^3D_{5/2}$ dès lors que le plasma RF est allumé.

Consécutivement à l'analyse du cuivre neutre, nous avons étudié deux raies du cuivre une fois ionisé provenant de niveaux radiatifs d'énergie comparable et retombant pour l'une sur le métastable de l'ion (11 eV) et pour l'autre sur le deuxième niveau fondamental de l'ion (10,50 eV) qui présente une configuration de cœur en $3d^9$. Ces deux raies présentent une évolution comparable avec les paramètres de décharge, et tout comme l'ion $Ar^+$, une dépendance linéaire (en échelle logarithmique) à la puissance RF. Néanmoins, quels que soient les paramètres de décharge, la pente des droites $I_{Cu+*}=f(P_{RF})$ est relativement importante (a>1,2) et ne semble pas varier significativement ce qui laisse supposer que le peuplement des niveaux étudiés se fait au moins partiellement en plusieurs étapes. Parmi les différents mécanismes intervenant dans l'ionisation du cuivre peuvent être évoqués bien évidemment les collisions électroniques, mais également le transfert Penning où un atome d'argon excité ionisera un cuivre neutre par collision.

## III.4. Conclusion sur l'étude de la décharge IPVD

Les expériences présentées dans ce chapitre concernaient l'étude de la décharge IPVD. Nous avons tout d'abord orienté notre travail sur l'optimisation du couplage du plasma RF additionnel. En nous basant sur des études menées antérieurement au laboratoire, nous avons déterminé une valeur adéquat de la capacité de découplage terminant la ligne de transmission de puissance RF. Cette capacité étant définie pour limiter les pertes de puissance liée au couplage capacitif du plasma RF, nous avons réalisé des mesures électriques et optiques afin de constater son influence sur la décharge. Il apparaît d'une part, que cette capacité permet de diminuer fortement le potentiel flottant, ce qui évite la pulvérisation des parois du réacteur, et d'autre part qu'elle favorise effectivement le transfert de puissance entre la ligne d'alimentation et le plasma, ceci est illustré par des raies d'émission du cuivre neutre plus intenses et par l'apparition de raies ioniques.

Suite à cette étude préliminaire destinée à choisir la meilleure configuration de la ligne de transmission de puissance RF, nous avons mené une campagne de mesures par sonde de Langmuir sur le plasma RF avec la boucle découplée de la masse via la capacité de blocage. Ces mesures ont été réalisées à hauteur du porte échantillon, au centre du réacteur. Elle ont permis la détermination des potentiels plasma $V_P$ et flottant $V_f$, des densités électroniques $n_e$ et ioniques $n_i$, des températures électroniques $T_e$ et des fonctions de distribution en énergie des électrons *fdee*. Notre attention s'est préférentiellement portée vers la gamme de puissance permettant le couplage inductif du plasma dans la mesure où c'est celle qui est visée pour le bon fonctionnement du procédé IPVD. Les différents résultats montrent, dans leur globalité,

une différence de comportement du plasma RF entre une pression de fonctionnement de 1 Pa et les pressions plus élevées (5 à 13 Pa). Pour les pressions les plus importantes, la transition entre le couplage purement capacitif et le couplage inductif du plasma RF se fait systématiquement pour une densité électronique (au point de mesure) de $8.10^{8}$ $cm^{-3}$ ; au voisinage de la boucle, la densité électronique permettant d'écranter le champ électrique pour induire la transition vers le régime inductif doit être de l'ordre de $10^{10}$ $cm^{-3}$. Une fois ce régime atteint, la densité électronique croît de manière linéaire avec la puissance RF (en échelle logarithmique) et croît également avec la pression. Elle atteint $6.10^{11}$ $cm^{-3}$ à 13 Pa et 300 W. Les quelques essais réalisés avec le magnétron en fonctionnement montrent que la présence de cuivre n'affecte pas la densité électronique du plasma RF.

La température électronique, qui représente l'énergie moyenne des électrons, diminue en régime inductif lorsque la pression croît. Pour une puissance RF de 100 W, elle passe de 2,5 à 1,75 eV entre 5 et 13 Pa. Cette dépendance à la pression peut s'expliquer par la fréquence de collision atome-électrons qui l'orsqu'elle augmente limite le temps durant lequel les électrons sont accélérés dans le champ RF, limitant ainsi l'énergie qu'ils peuvent acquérir. Il est également constaté une diminution sensible de $T_e$ lorsque la puissance RF augmente. Les mesures de fonction de distribution en énergie des électrons ont été réalisées sans ajout de vapeur de cuivre pour ne pas modifier les dimensions de la sonde par collage du métal sur celle-ci. Les fdee montrent une distribution Maxwellienne de l'énergie des électrons jusqu'au premier niveau d'excitation de l'argon (11,53 eV). A partir de cette énergie, les collisions électrons-Argon deviennent inélastiques ; les électrons cèdent une partie de leur énergie au gaz. Au delà 15,75 eV, énergie correspondant au niveau d'ionisation de l'argon, les fdee sont fortement perturbées ce qui rend difficile la connaissance des populations d'électrons fortement énergétiques.

Une dernière série d'expérience concernait l'analyse optique du plasma IPVD. Pour cela, nous avons réalisé d'une part des mesures de spectroscopie d'absorption résonante et d'autre part des mesures de spectroscopie d'émission optique. Si la première ne nous a pas permis de déterminer les densités absolues des niveaux fondamental et métastables du cuivre neutre, notamment en raison de la méconnaissance des températures de lampe et des atomes du plasma, l'évolution des absorptions en fonction des conditions de décharge laisse tout de même supposer un fort peuplement du niveau métastable $^{3}D_{5/2}$ au détriment du niveau fondamental lorsque le plasma additionnel fonctionne. Ces observations semblent confirmées par les mesures d'émission. En effet, en étudiant l'évolution du rapport d'intensité des raies émises par le premier niveau radiatif du cuivre neutre, retombant pour l'une sur le niveau fondamental (324,7 nm) et pour l'autre sur le niveau métastable $^{3}D_{5/2}$ (510,5 nm), il a été constaté une décroissance de ce rapport lorsque la puissance RF augmente alors que celui-ci devrait rester constant. Ceci ne peut être expliqué que par réabsorption plus importante de la raie tombant sur le niveau $^{3}D_{5/2}$, ce qui implique un fort peuplement de ce dernier. L'étude de l'ion de cuivre n'a été possible qu'au moyen de la spectroscopie d'émission. L'intensité des raies étudiées (211,2 et 204,2 nm) affichent toutes deux une évolution linéaire par rapport à la puissance RF contrôlant le plasma additionnel. Toutefois, les processus qui conduisent à l'ionisation de la vapeur métallique n'ont pu être mis en évidence par cette technique.

Dans la mesure où les différentes analyses présentées précédemment n'ont pas permis d'établir de manière certaine les mécanismes entrant en jeu dans l'ionisation de la vapeur de cuivre avec le procédé IPVD, nous avons entrepris l'élaboration d'un modèle collisionnel

radiatif pour lequel les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail de thèse serviront de validation. Il est conçu de sorte à modéliser la décharge magnétron et la décharge RF. Ce modèle, que nous ne détaillerons pas dans ce présent travail, servira à élucider les contributions des différents processus de transfert d'énergie dans le plasma IPVD et permettra, à terme, d'estimer le taux d'ionisation de la vapeur de cuivre.

# Chapitre 4 : CARACTERISATIONS MATERIAUX

Ce chapitre est consacré à l'étude des matériaux élaborés au cours de ce travail de thèse. Le but, rappelons le, est de réaliser un dépôt conducteur sur substrat 3D. les deux qualités à satisfaire sont une bonne adhérence et un faible résistivité. Les résultats présentés sont organisés suivant l'étude des propriétés macroscopiques des films puis une caractérisation fine sera réalisée de manière à apporter une compréhension des phénomènes entraînant l'évolution de ces propriétés liées aux conditions d'élaboration. Ainsi, les mesures de résistivité des couches seront suivies d'analyses de leurs microstructures par diffraction des rayons X tandis que l'étude de leur adhérence sera couplée à l'analyse chimique de l'interface dépôt-substrat par XPS.

# IV.1. Propriétés électriques

## IV.1.1. Conditions d'élaboration

Le procédé employé pour cette étude permet d'agir sur plusieurs paramètres pouvant influencer les caractéristiques des films déposés. Plusieurs séries d'expériences ont été menées afin d'obtenir d'une part des films présentant une faible résistivité et d'autre part de déterminer les paramètres ayant un effet notable sur celle-ci.

Pour les deux configurations de couplage de la boucle, avec et sans capacité de blocage, des dépôts ont été réalisés en balayant la gamme de puissance RF du plasma additionnel (0 à 350 W).

Il sera vu ultérieurement que la puissance magnétron a pour principal effet de contrôler le flux de vapeur pulvérisée et donc la vitesse de dépôt des films ; un effet sensible sur la température de surface est néanmoins présent. Ainsi, seules quelques valeurs de courant magnétron ont été utilisées afin de limiter le nombre d'échantillons à réaliser.

Plusieurs pressions dans le réacteur ont été essayées, en prenant soin de ne pas descendre en dessous de 2 Pa afin d'une part que la distance de thermalisation des atomes pulvérisés soit inférieure à la distance cible-boucle et ce pour garantir un temps de résidence de la vapeur dans le plasma RF et de ce fait un bon transfert d'énergie des électrons du plasma ICP vers la vapeur et d'autre part, qu'il y ait un bon recouvrement des pièces, recouvrement favorisé par les collisions des atomes dans la phase gazeuse qui perdent ainsi leur directionnalité.

## IV.1.2. Résistivité des films

### *IV.1.2.a Boucle RF reliée à la masse*

Les résultats obtenus pour différents échantillons élaborés dans la configuration où la boucle d'ionisation est reliée à la masse sont présentés en Figure 4.1. Cette série d'essais a été réalisée pour deux courants magnétrons, 250 et 500 mA, ainsi que pour deux pressions, 5 et 13 Pa. En complément, un échantillon de référence a été élaboré dans des conditions de PVD conventionnelle, à savoir une pression de 0,5 Pa, une puissance RF nulle et un courant magnétron de 500 mA.

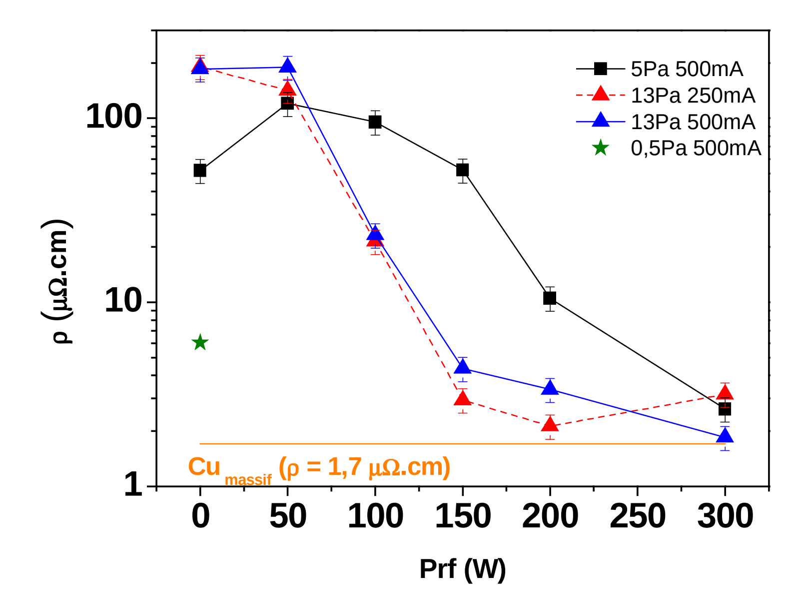



**Figure 4.1: Résistivité en fonction de la puissance RF. Boucle couplée à la masse et substrat au potentiel flottant $V_f$. Epaisseur des films déposés sur PPS ~1 µm.**

Dans un premier temps, observons l'effet de la puissance magnétron, contrôlée via le courant, sur la résistivité des couches de cuivre. Pour les échantillons réalisés à 13 Pa (points représentés par des triangles sur la Figure 4.1), force est de constater que lorsque la puissance RF varie, la résistivité évolue de manière quasi identique pour les deux courants choisis. Ainsi, l'influence du magnétron sur cette propriété électrique des films peut être considérée comme négligeable.

Dans un second temps, examinons les effets de la pression sur les films. Lorsque les échantillons sont réalisés dans des conditions de PVD conventionnelle ($P_{RF} = 0$ W), la résistivité augmente avec la pression. Celle-ci passe en effet de #6µΩ.cm à 0,5 Pa à plus de 100 µΩ.cm à 13 Pa. En augmentant la pression, la thermalisation des atomes de métal pulvérisés est favorisée par les collisions. Ces atomes perdent alors une part de leur énergie cinétique. Ainsi, leur faible énergie (agitation thermique), lorsqu'ils impactent la surface, ne leur permet pas de générer un film dont la microstructure satisferait les conditions de conduction électrique requises.

Enfin, regardons le rôle joué par la puissance RF du plasma ICP sur la résistivité des revêtements de cuivre. Quelles que soient les conditions de dépôt choisies ($I_{Mag}$, pression), l'évolution de cette propriété avec la puissance RF reste similaire. A faible puissance, 0 W et 50 W, les films de cuivre présentent une résistivité très élevée, de l'ordre de 100 µΩ.cm. A mesure que la puissance est augmentée, la résistivité des films diminue. Cette chute est d'autant plus rapide que la pression est élevée. Ainsi, dès 150 W pour les échantillons réalisés à 13 Pa, elle est inférieure à 5 µΩ.cm, valeur relativement proche de la résistivité théorique du cuivre massif (1,7 µΩ.cm à 20°C). Les échantillons élaborés à 5 Pa nécessitent quant à eux une puissance RF de 350 W pour s'approcher de cette valeur.

La chute de résistivité avec la puissance RF croissante est liée au dépôt d'énergie sur la surface des échantillons par la phase gazeuse. Nous verrons lors de la présentation des

analyses de diffraction des rayons X que la résistivité des films peut être reliée à leur cristallinité, elle même dépendante de la puissance RF injectée. Parmi les effets pouvant influencer la structure des films, plusieurs contributions peuvent être évoquées. Tout d'abord, une augmentation de la mobilité des espèces en surface peut favoriser la cristallisation du cuivre, cette mobilité liée à la température de surface est très probablement affectée par l'énergie potentielle des métastables de cuivre mais également par le rayonnement du plasma. Une densification des films par l'impact des ions provenant du plasma est également possible, les mesures par sonde de Langmuir présentées au chapitre précédent montrent clairement l'augmentation de la densité ionique avec la puissance RF.

### *IV.1.2.b. Boucle RF découplée*

Les résultats correspondants aux dépôts réalisés dans la configuration où la boucle est découplée de la masse sont présentés sur la Figure 4.2. Lors de l'élaboration, le courant magnétron a été fixé à 500 mA, deux pressions ont été utilisées, 2 et 5 Pa et nous avons fait varier la puissance RF de 0 à 300 W. Les échantillons de PPS ont été maintenus au potentiel flottant.

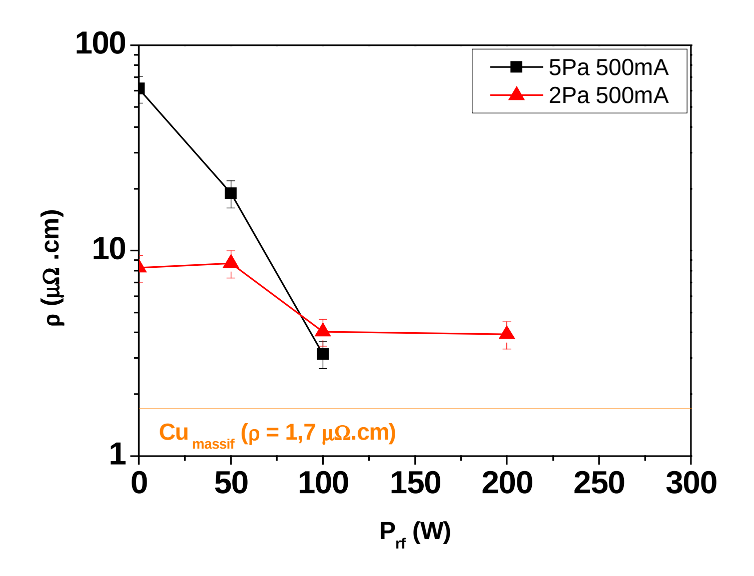



**Figure 4.2: Résistivité des films de cuivre déposés sur PPS en fonction de $P_{RF}$. Boucle découplée de la masse ; substrat au potentiel flottant $V_f$.**

Pour ce qui concerne la résistivité, le comportement des couches de cuivre reste semblable à celui des couches réalisées dans la configuration de boucle à la masse. A faible puissance RF, les couches conduisent mieux le courant si elles sont déposées à faible pression (en raison de l'énergie cinétique plus élevée des atomes de la vapeur). La chute de résistivité est également observée lorsque la puissance RF augmente, et d'autant plus que la pression est élevée. Toutefois, nous constatons une meilleure efficacité du plasma secondaire dans cette nouvelle configuration. En effet, à 5 Pa, la résistivité des films est de 3 μΩ.cm pour une puissance RF de 100 W alors qu'elle était à cette même puissance de 100 μΩ.cm avec la boucle à la masse. En contre partie, la transmission de puissance de la source RF vers la vapeur de cuivre est telle que cela engendre un échauffement important du substrat. Ainsi, au delà d'une puissance

RF supérieure à 100 $W_{RF}$ à 5 Pa par exemple, il y a destruction du substrat sous l'effet probable de la chaleur comme le montre la Figure 4.3.

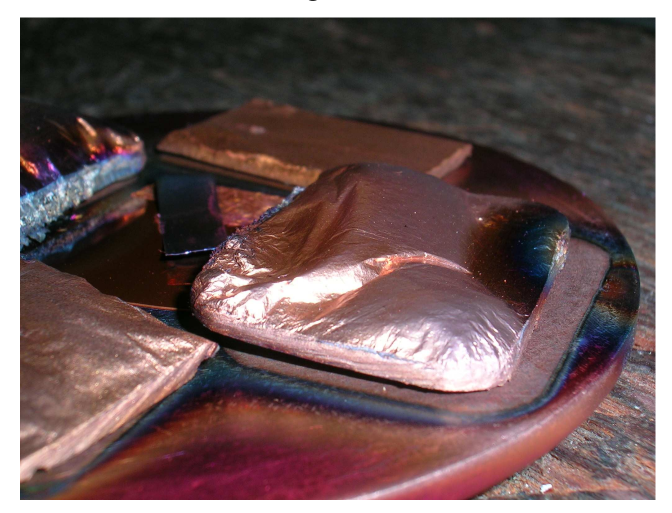


**Figure 4.3: Substrats endommagés lors du dépôt de cuivre. Pression: 5 Pa, $I_{Mag}$: 500 mA, $P_{RF}$: 200 W Boucle découplée de la masse; substrat au potentiel flottant $V_f$**

Compte tenu de la destruction des substrats de PPS à forte puissance RF, une série de dépôts a été effectuée en employant des substrats en silicium afin de pouvoir explorer toute la gamme de puissance. Les résultats obtenus et présentés en Figure 4.4 correspondent à des films élaborés à 5 Pa pour trois courants magnétrons : 375, 500 et 750 mA et un temps de dépôt de 15 minutes.

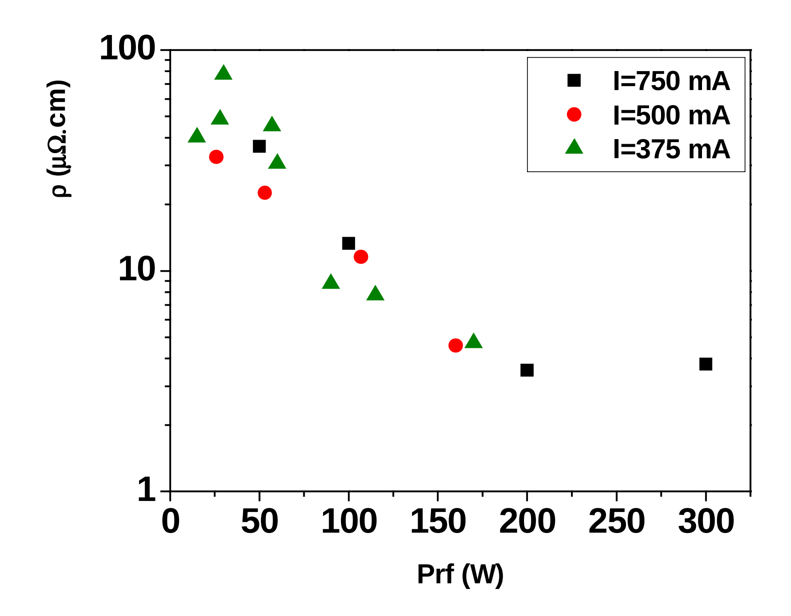



**Figure 4.4: Résistivité en fonction de $P_{RF}$. Cuivre sur silicium. Boucle découplée Pression : 5 Pa. Temps de dépôt : 15 min.**

Remarquons que le comportement des films déposés sur silicium vis à vis de la résistivité reste comparable à celui des films déposés sur PPS. Celle-ci est effectivement fortement dépendante de la puissance RF dissipée dans le plasma ICP. L'influence du courant magnétron est, tout comme pour la configuration de boucle à la masse, faible. Les points sont relativement bien groupés. Il peut néanmoins être remarqué que pour des conditions de dépôt

identiques, la résistivité est sensiblement plus faible sur PPS que sur silicium. Par exemple, pour 100 $W_{RF}$, 5 Pa et 500 $mA_{Mag}$, selon le substrat, les films de cuivre présentent une différence de résistivité d'environ 8 µΩ.cm. De plus, sur silicium, la résistivité minimale est ici atteinte pour des puissances RF supérieures à 150 W alors qu'il est possible d'obtenir de telles valeurs (<4 µΩ.cm) dès 100 W sur des substrats en PPS.

## IV.1.3. Influence de l'épaisseur sur la résistivité des films.

Plusieurs études [42, 73] montrent que la résistivité d'un film d'épaisseur nanométrique diminue lorsque son épaisseur augmente. Bien que les couches que nous déposons présentent des épaisseurs supérieures au micron, nous avons voulu vérifier la stabilité de leur résistivité lorsque leur épaisseur varie. Ainsi sont présentés sur la Figure 4.5 les résultats obtenus pour une série de films élaborés dans des conditions identiques (voir légende) pour plusieurs temps de dépôts. Lors de chaque essai, nous avons placé deux substrats de PPS, où le dépôt se fait pour l'un face rugueuse et pour l'autre sur sa face lisse.

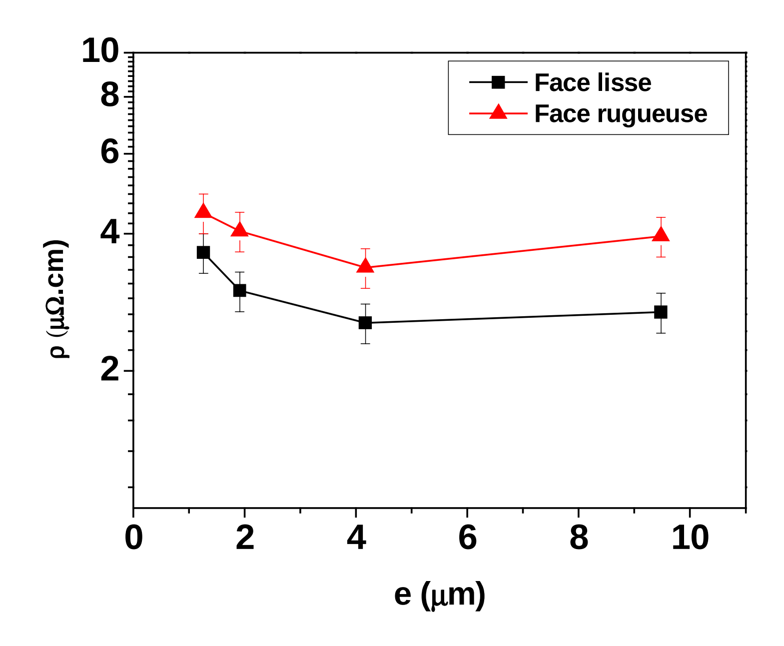



**Figure 4.5: Résistivité en fonction de l'épaisseur des couches. Boucle découplée de la masse; substrat au potentiel flottant $V_f$. Pression : 5 Pa. $I_{Mag}$ : 500 mA. $P_{RF}$ : 100 W. Temps de dépôt : 15, 30, 60 et 120 min.**

Bien qu'une légère diminution de la résistivité soit observée entre 1 et 4 µm, passant respectivement de 4,5 à 3,5 µΩ.cm pour les couches déposées sur la face lisse du polymère, il semble que l'épaisseur des couches n'ait pas réellement d'influence sur leur résistivité dans la gamme d'épaisseur qui nous intéresse. Nous verrons par la suite, avec l'analyse DRX, que le paramètre le plus influent sur cette propriété électrique est la taille des cristallites. Notons également la différence de résistivité entre les deux types de surfaces (lisse ou rugueuse) ; le fait que la couche déposée sur une surface rugueuse soit plus résistive n'est sans doute qu'apparente et liée, dans ce cas, à une résistance de contact plus importante en raison de la technique de mesure (résistivimétrie 4 pointes) pour une surface rugueuse que pour une surface lisse.

## IV.1.4. Interaction plasma surface – aspect thermique

L'échauffement relativement important des substrats de PPS lors de l'utilisation du plasma RF peut conduire, comme nous l'avons vu, à la destruction du polymère. Afin de pouvoir exercer un contrôle du procédé, des mesures de températures de surface ont été menées à l'aide de pastilles thermosensibles. Bien que celles-ci ne permettent un repérage de la température qu'à 5 °C près, le choix de ce système de mesure a été motivé par plusieurs raisons :

- l'utilisation d'un thermocouple placé dans le porte échantillon ne renseignerait pas la température de surface des pièces à métalliser.
- l'emploi d'un pyromètre rendrait le dépouillement des résultats complexe sachant d'une part que l'émissivité des échantillons varie suivant les conditions de dépôt et que le rayonnement émis par la surface est filtré de manière différente au fur et à mesure que les hublots du réacteur se recouvrent de cuivre.

Les différentes pastilles employées permettent de couvrir une gamme de température comprise entre 40 et 260 °C par pas de 5 °C avec une erreur de 5 % de la valeur affichée.

Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées sur des substrats de silicium, les résultats sont présentés en Figure 4.6. La pression dans l'enceinte était de 5 Pa. Trois courants magnétron ont été testés, 375, 500 et 750 mA.

Dans un second temps, des pastilles ont été placées simultanément sur le porte échantillon, sur un substrat en silicium et sur un substrat en PPS afin de pouvoir évaluer les variations de températures entre ces deux matériaux (Figure 4.7).

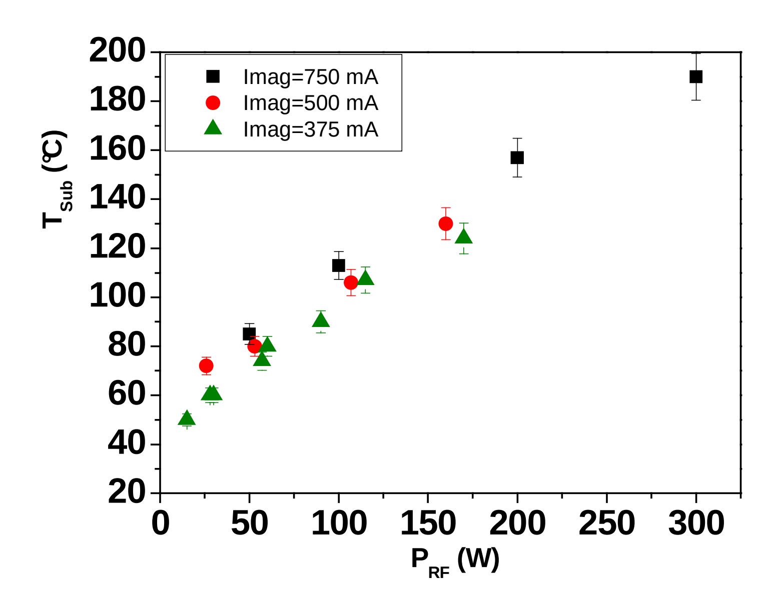



**Figure 4.6: Température de surface de substrats silicium en fonction de $I_{Mag}$ et de $P_{RF}$. Boucle découplée de la masse; substrat au potentiel flottant $V_f$. Pression: 5 Pa. Temps d'exposition : 15 min.**

La Figure 4.6 montre deux choses. Tout d'abord, le courant magnétron à une influence très faible sur la température de surface des échantillons. En effet, lorsque celui-ci est doublé (375 mA à 750 mA), la température de surface ne s'élève que d'une dizaine de degrés. Ceci

est lié au fait que la vapeur est thermalisée, l'énergie cinétique des atomes pulvérisés est par conséquent relativement faible comparé au fonctionnement de PVD conventionnel où les atomes sont en régime balistique et peuvent contribuer à un échauffement conséquent des surfaces.

Ensuite, il est important de remarquer l'évolution linéaire de la température de surface avec la puissance RF quel que soit le courant magnétron appliqué. Ceci est d'un grand intérêt pour des applications qui requièrent l'emploi de substrats isolants thermiquement. Ceux-ci ne pouvant être chauffés via leur face arrière, le contrôle de la température de surface se fait via la chaleur apportée par le plasma ICP et donc par la puissance RF.

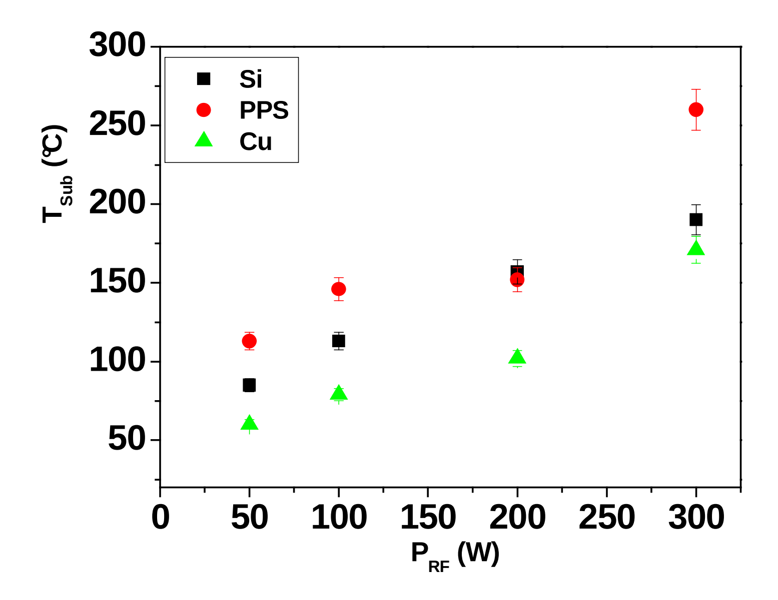



**Figure 4.7: Température de surface en fonction de $P_{RF}$ pour différents matériaux. Boucle découplée de la masse; substrat au potentiel flottant $V_f$. Pression : 5 Pa. $I_{Mag}$ : 750 mA.**

Les caractéristiques thermiques (émissivité, conduction thermique, coefficient d'échange convectif, capacité thermique…) des trois matériaux étudiés ici (métal, cristal et polymère) sont différentes. Par conséquent, nous ne nous attendions pas à avoir une température de surface identique entre ceux-ci [74]. Les résultats de la Figure 4.7 confortent nos attentes. Bien que pour chacun des éléments sondés la température varie linéairement avec la puissance RF, elle est en moyenne 100 °C plus élevée sur le polymère que sur le porte échantillon en cuivre.

## IV.1.5. Discussion

Des résultats précédemment exposés, nous retiendrons deux phénomènes. Tout d'abord la dépendance de la résistivité des films vis à vis de la puissance RF injectée dans le plasma secondaire, puis l'augmentation linéaire de la température avec cette même puissance. Ces observations, bien qu'intéressantes, ne nous renseignent pas sur les mécanismes responsables des modifications de propriétés des couches de cuivre.

Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier si à rapport de puissance $P_{RF}/P_{Mag}$ équivalent, la résistivité restait constante. En effet, puisque la puissance magnétron contrôle la

quantité de matière pulvérisée et que la puissance RF constitue un apport d'énergie à la vapeur, l'hypothèse peut être faite selon laquelle un atome de cuivre aura la même énergie à rapport de puissance $P_{RF}/P_{Mag}$ constant. Nous avons représenté sur la Figure 4.8 l'évolution de la résistivité des films en fonction du rapport de puissance $P_{RF}/P_{Mag}$ pour la série d'échantillons précédemment utilisée.

Dans un second temps, nous avons représenté l'évolution de la résistivité en fonction de la température de surface du substrat sur la Figure 4.9. Comme nous l'avons vu précédemment, la température de surface évolue linéairement avec la puissance RF. De plus, l'élévation de la température est la conséquence de l'apport d'énergie par les différents média inhérents au plasma (atomes et ions de la vapeur pulvérisée et du gaz plasmagène, rayonnement, électrons).

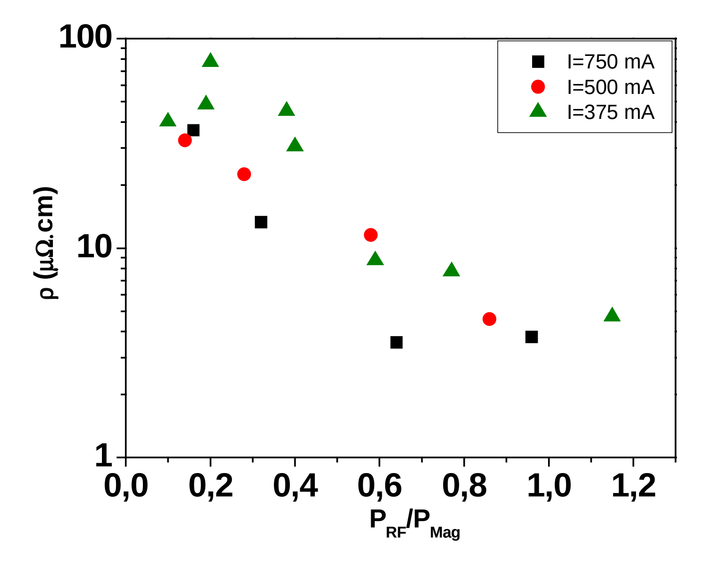



**Figure 4.8: Evolution de la résistivité en fonction du rapport de puissance $P_{RF}/P_{Mag}$ pour une pression de 5 Pa**

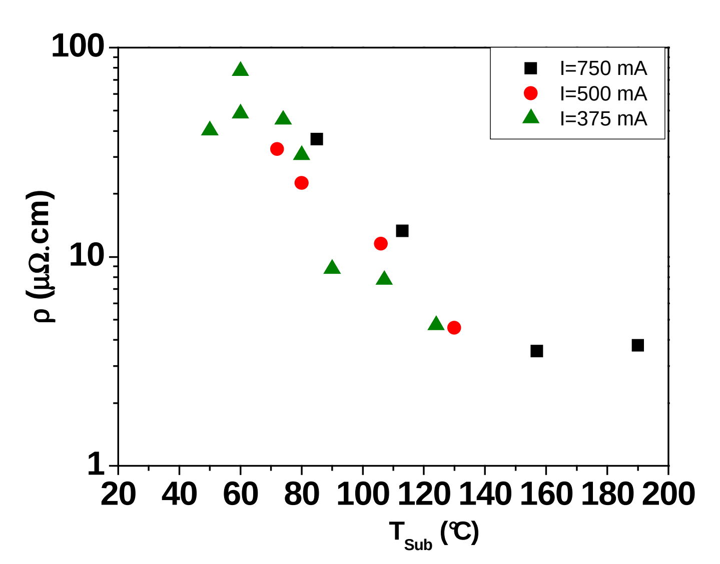



**Figure 4.9: Evolution de la résistivité en fonction de la température de surface du substrat pour une pression de 5 Pa**

En observant ces deux graphiques, il semblerait que le facteur influençant la résistivité des couches soit principalement la température du substrat. Effectivement, sur la Figure 4.9, les points ayant des températures similaires sont plus regroupés (du point de vue de la résistivité). Ceci n'est sans doute pas le seul facteur influant car les points sont encore dispersés.

Remarquons que la température du substrat est le résultat d'un bilan de l'apport d'énergie au substrat par le plasma et des pertes radiatives [74]. L'apport d'énergie provient de plusieurs facteurs : les électrons énergétiques venant du plasma magnétron et diffusant vers le substrat et les parois, l'énergie résiduelle des atomes métalliques pulvérisés à la cathode, l'énergie cinétique des particules (électrons, ions, atomes neutres excités) chauffées essentiellement par le plasma RF et également l'absorption des photons émis par les deux décharges (magnétron et RF).

## IV.2. Analyses DRX

Les expériences précédentes ont montré qu'il était facile de contrôler la résistivité des films de cuivre en jouant sur la température du substrat par le biais de la puissance RF. Néanmoins, il apparaît nécessaire de comprendre ce qui, d'un point de vue structural, modifie ladite résistivité. Ainsi, nous avons réalisé des analyses de diffraction de rayons X sur plusieurs échantillons afin, d'une part, de relier les paramètres d'élaboration (Puissance magnétron, Puissance RF) à la microstructure des couches et, d'autre part, la microstructure (phase, taille de cristallites, orientation préférentielle) à la résistivité. Les mesures ont été réalisées avec la collaboration de Rénato Bisaro au centre de recherche de Thalès à Palaiseau

Nous exposerons dans un premier temps les conditions d'élaboration des couches de cuivre, les conditions d'analyses ainsi que les spectres de diffraction obtenus. Nous exploiterons ensuite ces résultats de manière numérique à l'aide de deux méthodes. La première faisant appel à la formule de Scherrer nous informera sur la taille des différents grains et sur la texturation des couches. La seconde, méthode de Warren Averback, nécessite de disposer d'un pic de diffraction et de son harmonique. Elle permet notamment de déterminer la distribution en taille des cristallites.Enfin, nous exposerons les résultats obtenus de la même manière pour quelques échantillons disposant d'un substrat en PPS.

### IV.2.1. Conditions d'élaboration

Les échantillons analysés sont ceux qui ont été déposés sur un substrat en silicium et étudiés dans la partie IV.1.2.b. Trois courants magnétrons ont été retenus et, pour chacun d'entre eux, nous avons adapté la puissance RF de sorte que le rapport de puissance $P_{RF}/P_{Mag}$ soit similaire. Ceci doit permettre de confirmer ou non la dépendance des propriétés des couches par rapport à la température plutôt qu'au rapport de puissances.

| Echantillon | $P_{tot}$ (Pa) | $I_{Mag}$ (mA) | $V_{Mag}$ (V) | $P_{Mag}$ (W) | $P_{RF}$ (W) | $P_{RF}/P_{Mag}$ | $T_d$ (min) | ρ (μΩ.cm) | $T_{sub}$ (℃) | e (μm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 5 | **750** | 416 | 312 | **300** | **0,96** | 15 | **3,76** | **190** | **2,04** |
| **2** | 5 | **750** | 418 | 314 | **200** | **0,64** | 15 | **3,54** | **157** | **1,90** |
| **3** | 5 | **750** | 423 | 317 | **100** | **0,32** | 15 | **13,31** | **113** | **1,73** |
| **4** | 5 | **750** | 411 | 308 | **50** | **0,16** | 15 | **36,46** | **85** | **1,76** |
| **5** | 5 | **500** | 373 | 187 | **160** | **0,86** | 15 | **4,58** | **130** | **1,10** |
| **6** | 5 | **500** | 372 | 186 | **107** | **0,58** | 15 | **11,53** | **106** | **1,01** |
| **7** | 5 | **500** | 374 | 187 | **53** | **0,28** | 15 | **22,5** | **80** | **0,96** |
| **8** | 5 | **500** | 371 | 186 | **26** | **0,14** | 15 | **32,74** | **72** | **0,94** |
| **9** | 5 | **375** | 409 | 153 | **90** | **0,59** | 15 | **8,74** | **90** | **0,87** |
| **10** | 5 | **375** | 403 | 151 | **28** | **0,19** | 15 | **48,49** | **50** | **0,85** |

**Tableau 4-1: Conditions d'élaboration et propriétés des couches.**

Pour chaque courant magnétron, quatre rapports de puissance ont été retenus. La pression de travail est fixée à 5 Pa et le temps de dépôt à 15 minutes. Le Tableau 4-1 rappelle les conditions de synthèse pour chaque échantillon ainsi que leurs résistivités, leurs épaisseurs et la température de surface.

## IV.2.2. Cristallinité des films et orientation préférentielle

Les analyses de diffraction de rayons X effectuées ont été réalisées à l'aide d'un montage Bragg-Brentano sur un appareil theta-theta Bruker-AXS D8 Advance. Nous avons utilisé des fentes d'entrée et de détecteur de largeur respectives de 1mm et 0,1mm. La résolution de la mesure est de 0,01°. Pour chaque point de mesure, le temps de pause a été fixé à 30 secondes excepté pour le pic centré à 95° ou il a été nécessaire d'étendre le temps de mesure à 60 secondes compte tenu du faible signal recueilli.

Les spectres de diffraction sont présentés sur les Figure 4.10 à Figure 4.12. Ils affichent les résultats obtenus pour des courants magnétron respectifs de 750 mA, 500 mA et 375 mA.

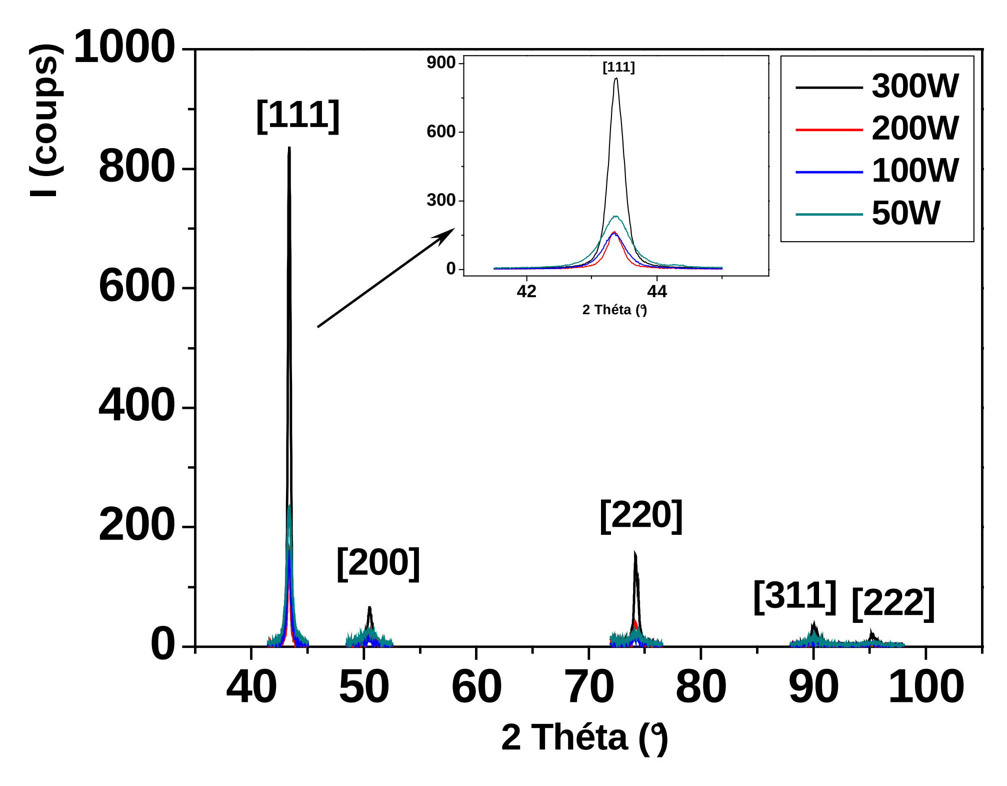



**Figure 4.10: Spectre 2 θ des couches réalisées à 5 Pa avec un courant magnétron de 750 mA pour différentes puissances RF.**

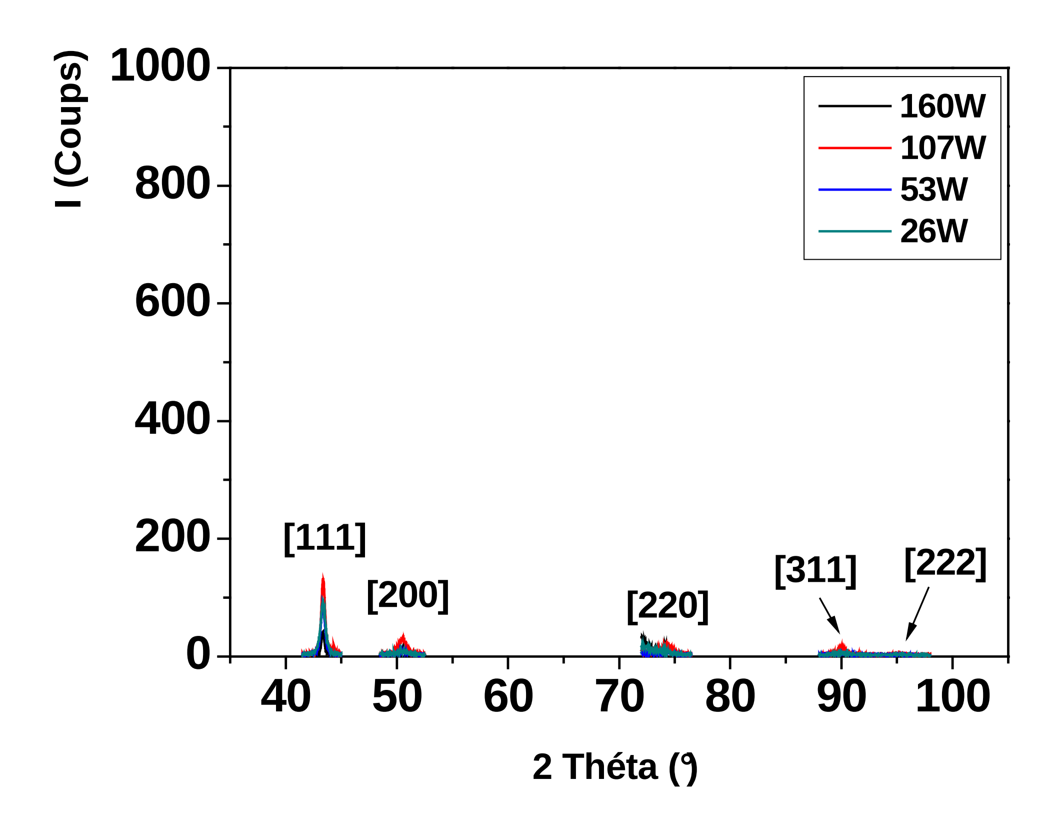



**Figure 4.11: Spectre 2θ des couches réalisées à 5 Pa avec un courant magnétron de 500 mA pour différentes puissances RF.**

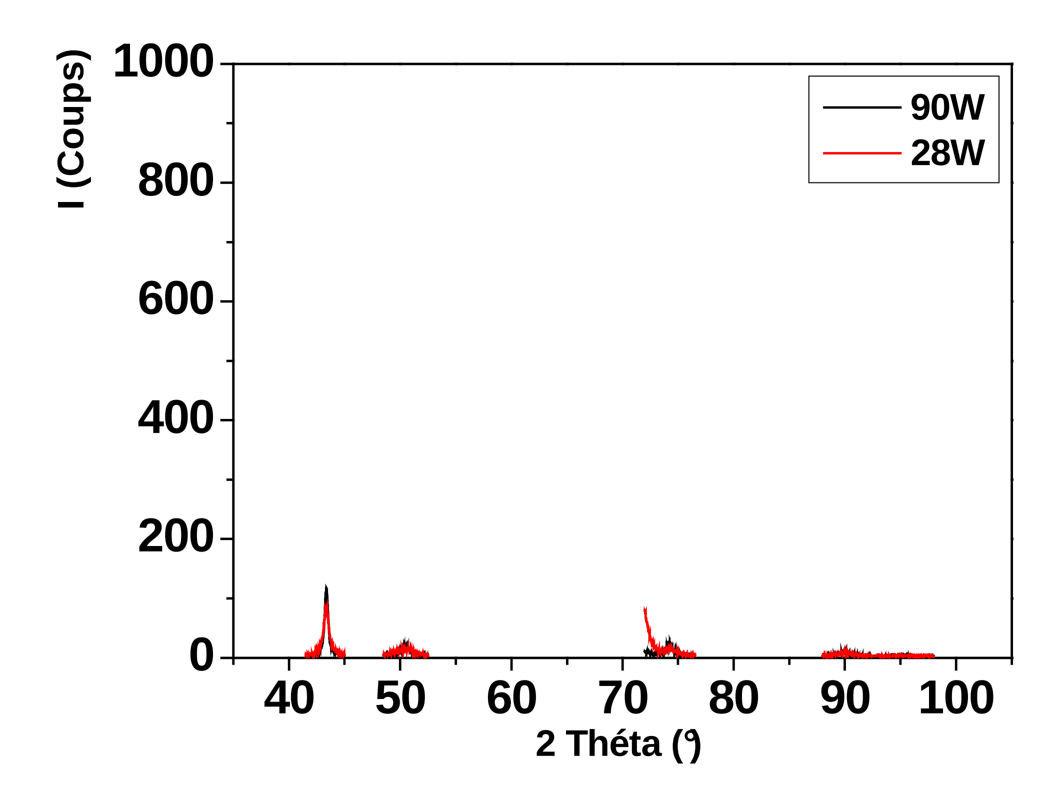



**Figure 4.12: Spectre 2θ des couches réalisées à 5 Pa avec un courant magnétron de 375 mA pour différentes puissances RF.**

Dans un premier temps, nous pouvons constater que tous les films présentent des pics de diffractions centrés à 44°, 51°, 74°, 89° et 95°. Ceux ci correspondent respectivement au signal diffracté par les plans [111], [200], [220], [311] et [222] de la phase cubique face centrée du cuivre. C'est le type de cristallisation connue du cuivre pur. En revanche, on devine sur certains échantillons ($I_{Mag}$ = 375 mA, $P_{RF}$ = 28 W notamment) la présence d'un pic situé à gauche du pic [220] qui pourrait témoigner de l'existence d'une phase oxydée.

Le coefficient de texture $T_{hkl}$ permet de déterminer si un matériau poly-cristallin présente une texturation suivant une direction cristallographique privilégiée. Il est déterminé en comparant les aires et intensités de pics mesurés aux valeurs communément observées pour ce type de matériau . Ces valeurs sont répertoriées pour la plupart des matériaux sous formes de fiches *JCPDS-PDF-Cards*, pour le cuivre, la proportion des différents pics de diffraction est reportée en Tableau 4-2 :

| 2 θ (°) | d (A) | Ir (%) | h | k | l |
|---|---|---|---|---|---|
| 43,30 | 2,088 | 100 | 1 | 1 | 1 |
| 50,43 | 1,808 | 46 | 2 | 0 | 0 |
| 74,13 | 1,278 | 20 | 2 | 2 | 0 |
| 89,93 | 1,090 | 17 | 3 | 1 | 1 |
| 95,14 | 1,044 | 5 | 2 | 2 | 2 |
| 116,92 | 0,904 | 3 | 4 | 0 | 0 |
| 136,51 | 0,829 | 9 | 3 | 3 | 1 |
| 144,71 | 0,808 | 8 | 4 | 2 | 0 |

**Tableau 4-2 : Intensité relative des pics de diffraction du cuivre tirées des fiches JCPDS.**

La Figure 4.13, présentée ci-après, montre l'évolution du coefficient de texture de chaque type de grain en fonction de la température du substrat. La ligne pointillée ($T_{hkl}$=1) montre la valeur pour laquelle il n'y a pas d'orientation préférentielle.

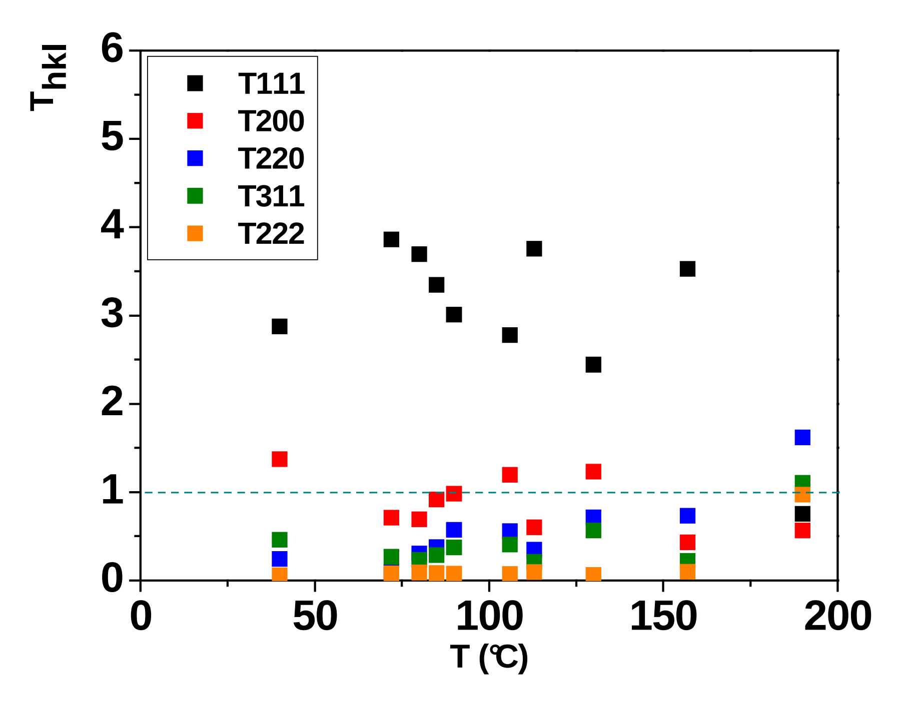



**Figure 4.13: Evolution du coefficient de texture en fonction de la température du substrat $T_{Sub}$.**

En observant les valeurs des coefficients de texture pour les différentes orientations de grains, il apparaît clairement que les couches de cuivre déposées par IPVD sont texturées. Elles présentent une orientation fortement préférentielle suivant la direction cristallographique (111). Néanmoins, à mesure que la température du substrat augmente, la proportion de grains orientés (111) décroît, il y a disparition de l'orientation préférentielle.

## IV.2.3. Taille des cristallites

Dans un souci de déterminer finement la microstructure des couches de cuivre déposées, nous avons utilisé plusieurs méthodes statistiques pour exploiter les spectres. Dans un premier temps, à l'aide de la formule de Scherrer, nous estimerons la taille moyenne des cristallites pour chaque orientation. Nous utiliserons ensuite la méthode de Warren Averback afin de déterminer la distribution en taille de grains des cristallites orientées [111] et [222]. Les résultats de cette dernière méthode peuvent, dans une certaine mesure, être considérés comme représentatifs de la couche étant donné la prédominance de cristaux présentant l'orientation [111]. Ces méthodes ont nécessité la déconvolution des raies de Bragg. Pour cela, nous avons utilisé des profils de type pseudo-Voigt, profils résultant de la convolution d'un profil Doppler et d'un profil de Lorentz.

### *IV.2.3.a. Méthode de Scherrer*

La première méthode permettant d'estimer une taille moyenne de cristallite consiste à utiliser la formule de scherrer. Celle-ci s'applique en faisant l'hypothèse que la largeur des profils de diffraction est uniquement liée à la taille des grains. Ainsi, les micro-contraintes inter- et intra-granulaires sont négligées. Cette relation se présente comme suit :

$$\beta = K_S \frac{\lambda}{l.\cos(\theta)} \qquad \textbf{Eq. 4-1}$$

Dans cette expression, β est la largeur intégrale des profils (rapport entre l'aire du pic et son intensité maximale), *l* une dimension linéaire de la particule dans la direction normale au plan diffractant (ou taille de cristallite suivant cette direction), $K_S$ un facteur de forme des cristallites ($K_S$=1,0747 pour une sphère). Dans nos calculs, nous avons choisi une valeur de $K_S$=1,05 qui permet de minimiser l'erreur faite sur la taille lorsque sa forme n'est pas déterminée comme l'ont montré Klug et Alexander [52]. De plus, ce qui nous intéresse n'est pas de déterminer avec précision la taille des cristallites, mais de constater une évolution en fonction des paramètres d'élaboration des couches.

Nous avons représenté l'évolution de la taille des cristallites orientées dans les directions (111) et (222) en fonction de la température du substrat (Figure 4.14) et du rapport de puissance $P_{RF}/P_{Mag}$ (Figure 4.15). Sur ces deux graphiques, nous avons choisi une couleur pour chaque courant magnétron d'élaboration, Noir pour 750 mA, Rouge pour 500mA et Bleu pour 375 mA.

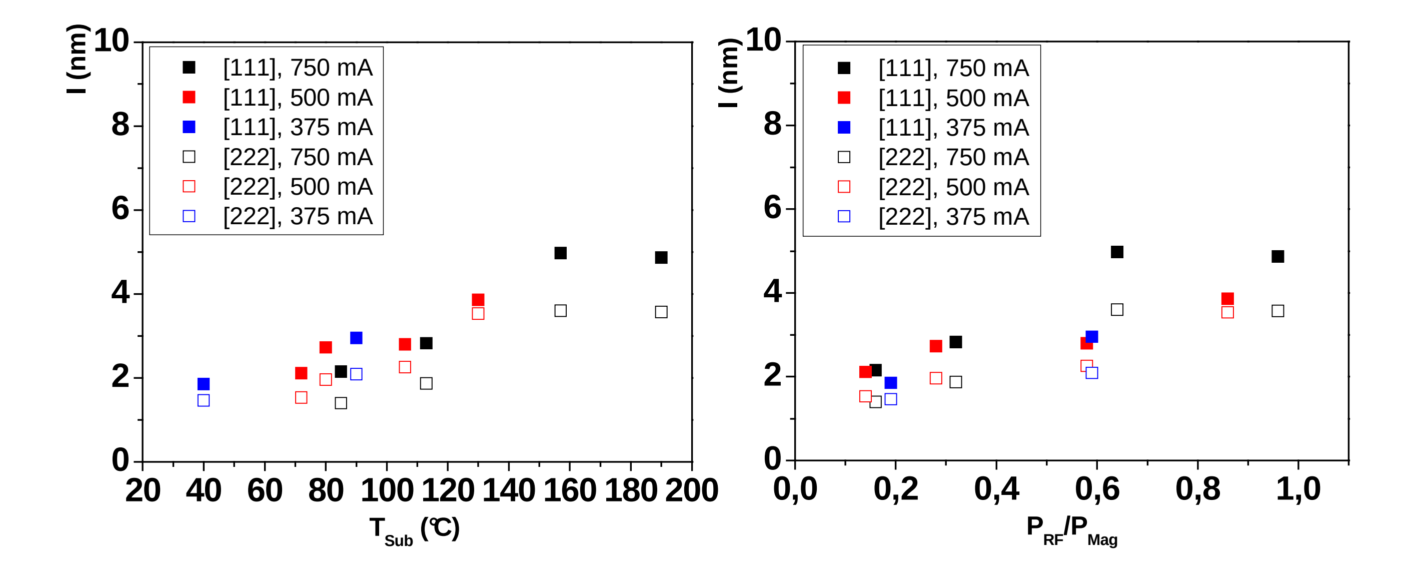



**Figure 4.14: Taille moyenne des cristallites en fonction de la température du substrat.**

**Figure 4.15: Taille des cristallites en fonction du rapport de puissance $P_{RF}/P_{Mag}$.**

Sur les deux figures, nous pouvons tout d'abord constater que, pour chaque courant magnétron appliqué, la taille des grains augmente avec la température ou le rapport de puissance et ce quelle que soit l'orientation. Toutefois, dans le cas où la température du substrat est prise en abscisse, la dispersion des points de mesure est plus faible et l'augmentation de la taille des grains suit une évolution quasi linéaire entre 60 et 160°C (indépendamment du courant magnétron). En revanche, lorsque le rapport de puissance est pris en abscisse, la dispersion est plus importante. Nous confirmons ainsi la dépendance directe de la structure des films par rapport à la température de surface et invalidons l'hypothèse qui ferait intervenir uniquement le rapport de puissance.

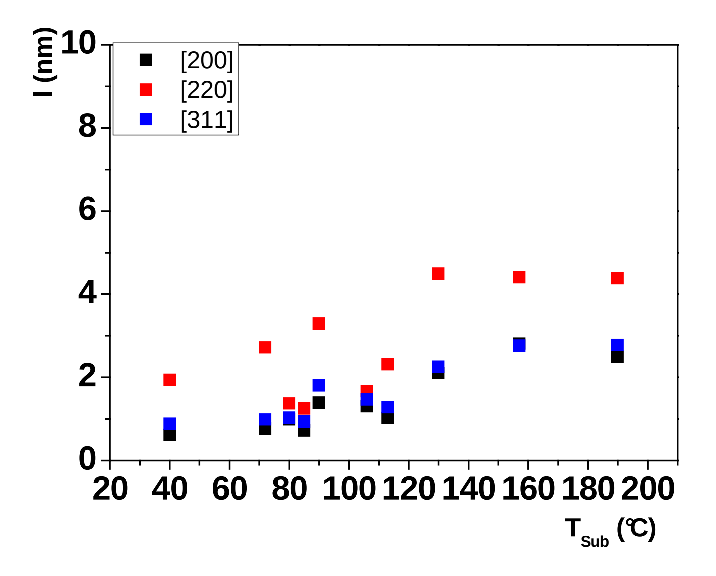



**Figure 4.16: Taille moyenne des grains suivant les orientations [200], [220] et [311] en fonction de la température du substrat.**

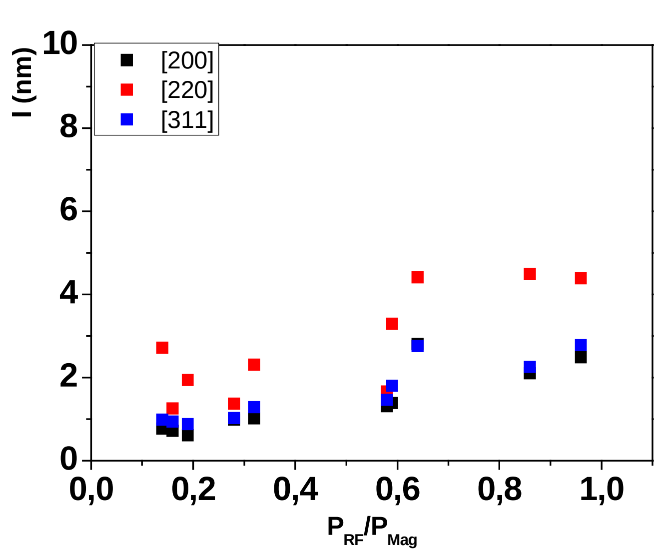



**Figure 4.17: Taille moyenne des grains suivant les orientations [200], [220] et [311] en fonction du rapport de puissances $P_{RF}/P_{Mag}$.**

Les Figure 4.16 et Figure 4.17 montrent l'évolution des tailles de cristallites orientées [200], [220] et [311] respectivement en fonction de la température du substrat et du rapport de puissances $P_{RF}/P_{Mag}$. Les cristallites orientées suivant la direction (220) affichent des tailles comparables à celles observées pour les orientations (111) et (222) présentées en Figure 4.14 et Figure 4.15 alors que celles orientées (200) et (311) affichent des tailles 2 fois plus petites. L'évolution de la taille des différents grains est identique à ce qui a pu être observé pour les orientations (111) et (222) confirmant ainsi l'importance de la température du substrat sur la croissance des couches.

### *IV.2.3.b. Méthode de Warren Averbach*

La méthode de Warren Averback (détaillée au chapitre 2) est une technique puissante qui permet, en plus d'estimer une taille de grains moyenne, de déterminer la distribution de la taille des grains ainsi que les contraintes inter-granulaires. Cependant, pour être mise en œuvre, elle nécessite de disposer de deux pics de diffraction, un principal et son harmonique. Dans notre cas, nous avons utilisé les pics centrés à 45° et à 95°. Ils correspondent respectivement aux familles de plans (111) et (222). Ainsi cette technique nous permet de ne sonder qu'une partie des cristaux composant les films minces.

Dans un premier temps, observons de quelle manière évolue la distribution en taille des grains considérés. Ces distributions sont présentées sur la Figure 4.18. Notons cependant que la méthode de Warren Averback n'a pu nous fournir ces informations pour tous les échantillons analysés (ceci étant notamment lié à une limite du logiciel, le calcul ne converge pas lorsque les raies de l'échantillon sont plus larges que celles de l'étalon de MgO utilisé).

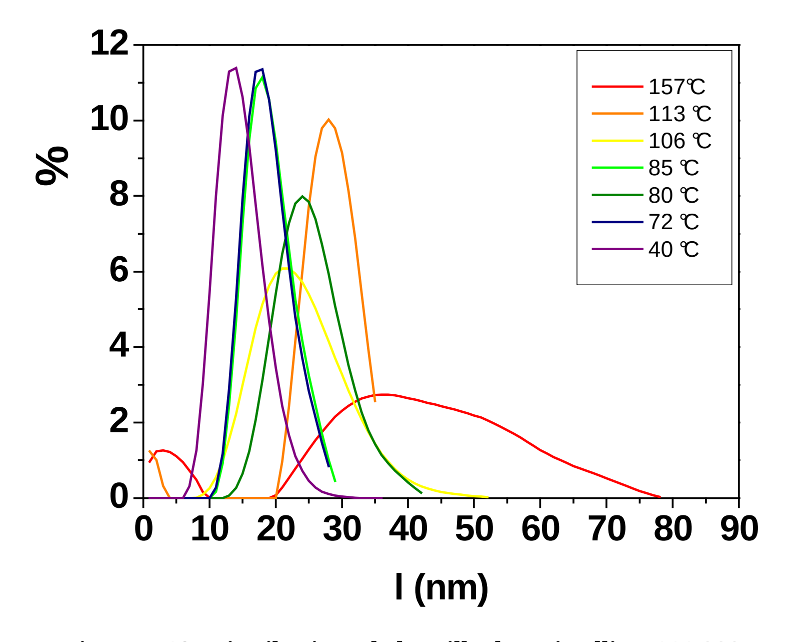



**Figure 4.18: Distributions de la taille des cristallites 111/222**

L'augmentation de température induit un déplacement des fonctions de distribution vers les grandes tailles de grains. De plus, la largeur de ces fonctions de distribution varie en fonction de la température du substrat. Ceci peut être attribué au fait qu'à certaines températures, les grains se déplacent vers des tailles intermédiaires (petits vers gros grains). On peut constater plus clairement cela en observant la Figure 4.19. Celle-ci montre les tailles de grains

moyennes $l_{Moy}$, celles présentant la plus grande population de grains $l_{Mid}$ et enfin les tailles des plus gros grains $l_{Max}$.

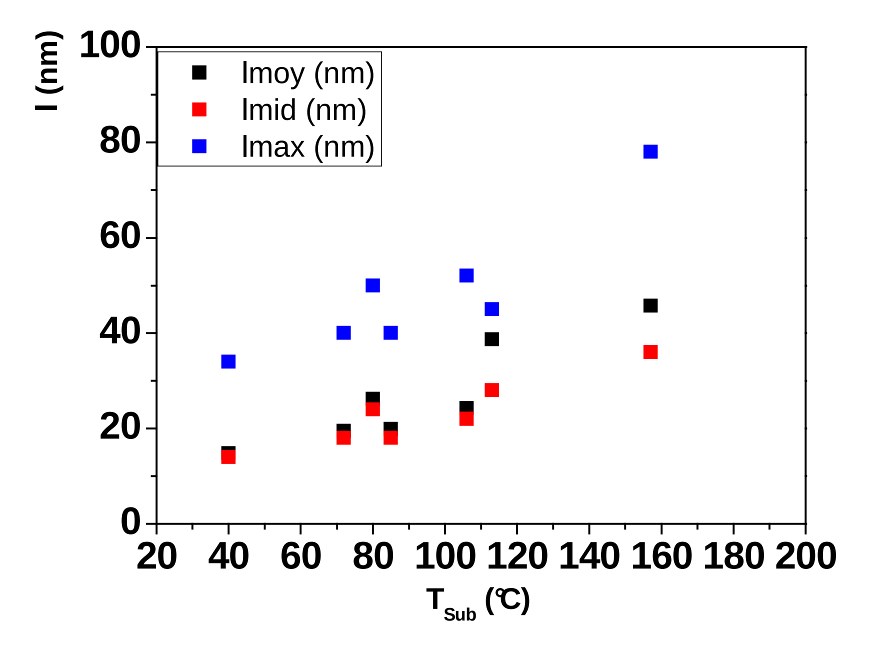



**Figure 4.19: Tailles moyennes ($L_{moy}$), médianes ($L_{mid}$) et maximales ($L_{max}$) des cristallites déterminées par la méthode de Warren Averback.**

Les tailles moyennes des cristallites déterminées par la méthode de Warren Averback diffèrent d'un facteur 10 avec celles déterminées par la méthode de Scherrer. Cette différence proviens notamment de la manière dont sont traités les pic de diffraction selon la méthode employée [75]. Toutefois, l'évolution de la taille moyenne des grains avec la température reste similaire pour les deux méthodes. Lorsque la température du substrat augmente, la taille des grains (moyenne, médiane ou maximale) croit de manière quasi linéaire. Ceci peut nous laisser penser que les modes de croissance des couches sont relativement voisins de ceux existant en CVD, où la mobilité de surface des espèces régit la croissance des couches. En effet, la vapeur métallique étant thermalisée, nous pouvons supposer que l'énergie cinétique des particules impactant la surface joue un rôle mineur sur la microstructure des films.

### IV.2.4. Corrélation microstructure – Propriétés macroscopiques

Les films de cuivre élaborés présentent des microstructures et des propriétés différentes en fonction des conditions d'élaboration. Sur la Figure 4.20, nous avons représenté l'évolution de la résistivité des films en fonction de la taille moyenne des grains déterminée par les méthodes de Scherrer et de Warren-Averback.

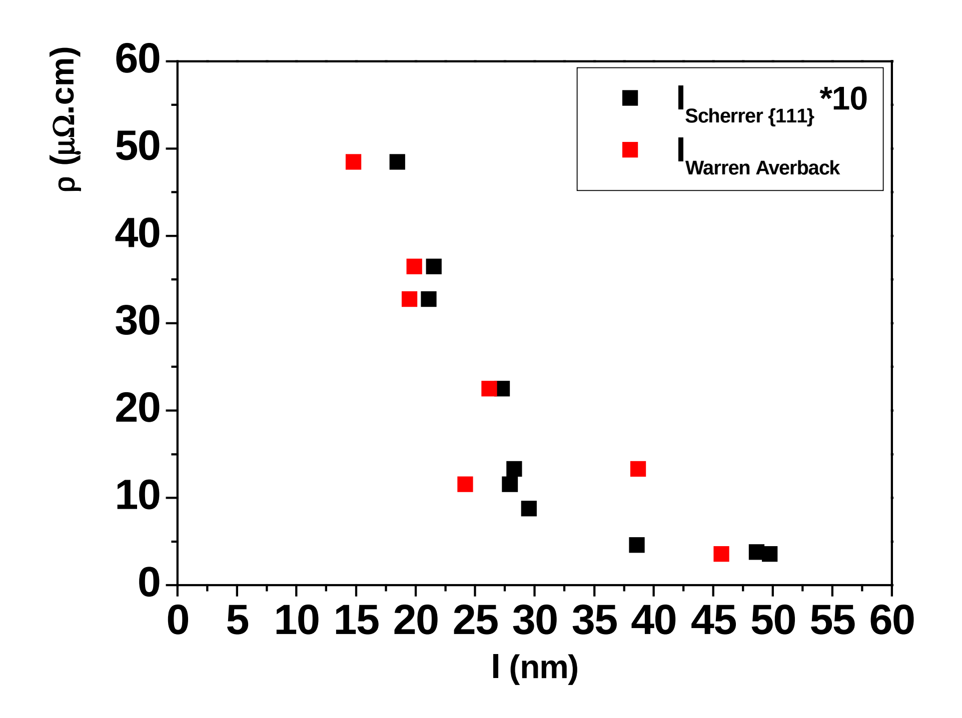



**Figure 4.20: Résistivité des films en fonction des tailles moyennes de grains déterminées par les méthodes de Scherrer et de Warren-Averback.**

Quelles que soient les méthodes employées pour déterminer la taille des cristallites, on assiste à une chute de la résistivité avec la taille des grains. Les résultats obtenus par la formule de Scherrer comportent un plus grand nombre de points et présentent une dispersion moins importante. On peut y observer deux régimes, un premier où la résistivité décroît fortement, passant de 50 à moins de 10 µΩ.cm lorsque la taille des grains passe de 20 à 30 nm. Le second régime montre une saturation de la résistivité aux alentours de 3µΩ.cm pour des tailles de grains supérieures à 35 nm. Ces résultats correspondent à ceux observés dans la littérature pour des films de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseurs. Ces études sur différents éléments (Cu, Ti, Al…) et synthétisés par différentes techniques (CVD, pulvérisation par faisceau d'électrons…) présentent la même dépendance de la résistivité par rapport à la taille des grains majoritaires dans les couches [42, 44].

Nous n'expliquons pas ce phénomène avec certitude mais il pourrait être lié au nombre de joints de grains présent dans le film poly-cristallin. Tant que les cristallites sont fines, les joints de grains, très nombreux, freinent le transport des électrons en raison de la barrière de potentiel qu'ils sont obligés de franchir. A mesure que la taille des grains augmente, la densité de joints de grains diminue et l'on arrive à un moment où ce phénomène, le franchissement des barrières de potentiel, n'est plus le facteur limitant majoritairement le passage du courant. Mais puisque les films sont poly-cristallins, ce phénomène expliquerait le fait que l'on n'atteigne jamais la résistivité du cuivre massif.

## IV.2.5. Discussion

Les analyses menées ont permis de mettre en évidence la microstructure des couches de cuivre déposées par IPVD. Quelles que soient les conditions de dépôt, chaque film

présente une seule phase cristalline cubique face centrée. Les cristallites composant les couches sont préférentiellement orientées dans la direction cristallographique (111). Ce caractère d'orientation préférentielle disparaît pour de forte températures de surface (~200 °C). La taille des cristallites a pu être estimée grâce aux méthodes de Scherrer et de Warren Averback. Les tailles de grains obtenus par ces deux méthodes sont différentes mais leurs évolutions sont similaires. Il y a grossissement des grains lorsque la température de surface augmente. La température qui régit la mobilité des espèces en surface n'est, dans ce type de décharge, sans doute pas le seul paramètre influençant la taille des grains, le rôle des ions impactant la couche en croissance n'est dans notre cas pas élucidé. Leur influence est elle négligeable ? Ceci pourrait être vérifié en réalisant plusieurs expériences supplémentaires.

Une première serait d'appliquer une polarisation pour des conditions de dépôt où les films correspondant présentent des grains de petite dimension. L'énergie apportée par les particules chargées ferait inévitablement monter la température de surface mais leurs impacts sur les films en croissance pourraient modifier la microstructure de la couche. Il suffirait alors de comparer les tailles des cristallites obtenues à celles correspondant à un film présentant une température de surface identique sans polarisation.

Une seconde expérience consisterait à recuire à une température $T_r$ un film synthétisé à basse température. Ce film recuit pourrait ensuite être comparé à un autre élaboré directement à la température de surface $T_{sub}=T_r$.

Enfin nous n'avons pas étudié l'influence de la pression, mais compte tenu du fait que la vapeur doit être thermalisée pour assurer l'efficacité du plasma RF, il n'est pas certain que ce paramètre ait une grande influence sur la microstructure des couches. Néanmoins, à plus haute pression, le transfert d'énergie dans le plasma RF sont plus efficaces, ce qui peut laisser supposer l'obtention d'une température de surface plus élevées à puissance RF comparable. Ceci pourrait tout de même être vérifié.

## IV.3. Adhérence des films.

Après avoir étudié le comportement électrique des films de cuivre et défini des paramètres de synthèse satisfaisants, nous avons poursuivi le projet par l'étude de l'adhérence des revêtements de cuivre déposés sur PPS. Pour cela, il a été envisagé de réaliser un traitement par plasma du polymère avant de déposer la couche de cuivre. L'objectif étant d'utiliser les ions d'un plasma qui, lors de leur impact sur les substrats, peuvent induire la libération de liaisons en surface et favoriser l'accroche du revêtement. Deux types de traitement ont été essayés. Le premier consistait, dans le réacteur IPVD, à exposer les substrats au plasma ICP (boucle RF fonctionnant seule), le second était réalisé dans un réacteur μ-onde (onde de surface). L'inconvénient du second type réside notamment dans la remise à l'air des échantillons pour les transférer dans le réacteur de dépôt ; cette voie rapidement abandonnée ne sera pas présentée ici.

Pour caractériser l'adhérence, deux tests ont été abordés. Le premier, test du pion collé, a été envisagé afin de pouvoir quantifier l'adhérence des films ce qui permettrait d'observer une évolution de celle-ci en fonction des paramètres de traitement. Malheureusement, celui-ci fut jugé trop contraignant puisqu'il nécessite l'emploi d'un grand nombre d'échantillons en raison de la grande dispersion des points de mesure. Il a donc été abandonné et ne sera pas

présenté ici. Le second, test de la griffe, est indispensable dans le processus industriel pour satisfaire à la norme ISO 2409 nécessaire à la commercialisation des connecteurs. Fonctionnant en tout ou rien pour valider le produit final, nous avons défini un critère avec le souci de pouvoir estimer une évolution de l'adhérence des couches. Les résultats présentés ici seront exprimés en pourcentage de surface adhérente vis à vis de la surface totale testée (cf Chapitre 2).

Au cours de cette partie, nous présenterons la méthode retenue pour préparer les substrats avant de les introduire dans le réacteur, puis nous présenterons les traitements réalisés avec le plasma ICP et les limites de ceux-ci.

### IV.3.1. Préparation des substrats

Dans un souci de pouvoir réduire le nombre d'étapes devant être mises en place dans l'élaboration des connecteurs, nous avons souhaité supprimer l'étape de sablage qui est employée sur les chaînes de métallisation par bains chimiques. Celle-ci, bien qu'améliorant grandement l'adhérence en augmentant la rugosité de surface du polymère, peut conduire à endommager les substrats. Nous avons cependant utilisé certains de ces échantillons sablés, à titre comparatif.

Il est communément effectué lors du dépôt de couches minces par voie plasma un nettoyage des substrats par bain à ultrason. De la même manière que pour le sablage, cette étape n'est pas souhaitable d'un point de vue économique puisqu'elle est gourmande en temps et solvants. Elle reste néanmoins efficace d'un point de vue technique puisqu'elle permet de retirer les impuretés déposées en surface comme peuvent le montrer les Figure 4.21 et Figure 4.22. Celles-ci montrent respectivement des substrats de PPS brut et de PPS passé 2 minutes en bain à ultrason d'éthanol.

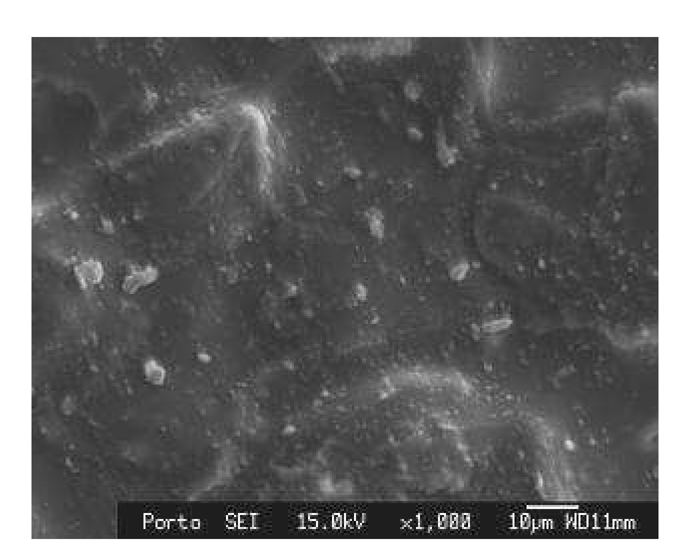



**Figure 4.21: Image MEB d'une surface de PPS Brute.**

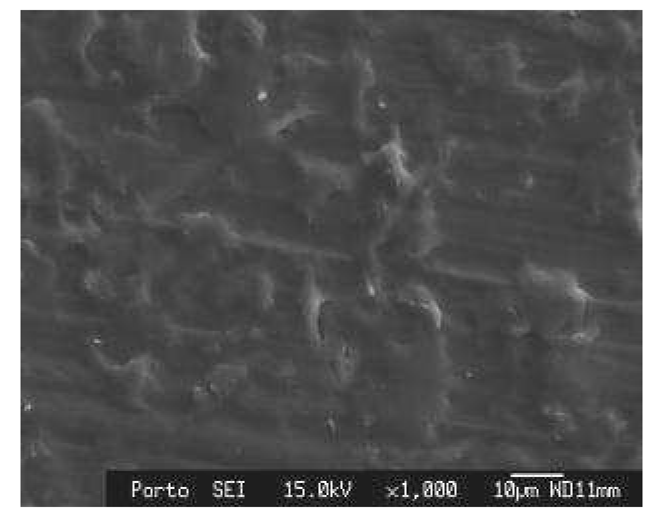



**Figure 4.22: Image MEB d'une surface de PPS nettoyée.**

Lors des différents essais qui seront présentés par la suite, nous avons utilisé plusieurs types de substrats, certains bruts, d'autres sablés. Ils ont systématiquement été nettoyés dans un bain d'alcool durant 2 minutes.

## IV.3.2. Prétraitement des substrats

Le procédé utilisé dans ce projet a l'avantage de permettre le traitement des échantillons préalablement au dépôt du revêtement fonctionnel dans la même enceinte et sans remise à l'air des échantillons. Ce traitement est réalisé en générant un plasma ICP via l'antenne RF (la décharge magnétron éteinte). Les paramètres contrôlables avec ce plasma sont : la nature du gaz, sa pression, la puissance RF ainsi que la polarisation du substrat. En raison de la nature des substrats, nous avons fixé cette dernière au potentiel flottant afin de ne pas les endommager.

### *IV.3.2.a. Pré-traitement à l'argon*

Nous avons initialement opté pour un plasma d'argon en faisant l'hypothèse que les ions $Ar^+$ impactant la surface du polymère permettraient de la modifier en ouvrant notamment les chaînes polymériques afin de créer par la suite des liaisons avec les atomes de cuivre. En faisant varier la pression dans l'enceinte, la puissance RF et le temps de traitement, nous sommes parvenus à définir des réglages permettant d'obtenir une bonne adhérence (pas de décollement au test de la griffe) d'une couche de cuivre témoin d'une épaisseur de 2 µm dont les conditions d'élaboration sont présentées en Tableau 4-3. Les paramètres de traitement optimaux y sont également reportés.

| Phase | Nature du gaz | Pression (Pa) | $I_{Mag}$ (mA) | PRF (W) | Polarisation | Temps (min) | Epaisseur (µm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Prétraitement** | Ar | 13 | 0 | 100 | $V_f$ | 4 | 0 |
| **Couche témoin** | Ar | 5 | 500 | 100 | $V_f$ | 30 | 2 |

**Tableau 4-3: Conditions de dépôt de la couche de cuivre témoin pour les essais de pré-traitements.**

Le traitement à l'argon présente néanmoins certaines limites. Tout d'abord, il peut apparaître, pour certains échantillons, un décollement inexpliqué des films. Des analyses de composition menées pas RBS (Rutherford Back-Scaterring) des cibles de cuivre et des échantillons 'anormaux' n'ont pas montré la présence d'éléments polluants tels que de l'oxygène. De plus, comme nous allons le voir, ce traitement n'est efficace que pour des épaisseurs de couches limitées, typiquement inférieures à 5 µm.

### *IV.3.2.b. Adhérence et épaisseur.*

Le prétraitement à l'argon défini précédemment a montré son efficacité quant à l'adhérence de couches de cuivre de 2 µm d'épaisseur. Il a permis de préciser les conditions de décharges (magnétron et RF) permettant d'obtenir des propriétés électriques de cuivre satisfaisantes. Or, lors d'essais de métallisation de connecteurs 3D, il s'est avéré nécessaire d'augmenter considérablement l'épaisseur des revêtements métalliques afin de satisfaire les

contraintes requises en résistance électrique limite globale des boîtiers accouplés, étude qui sera détaillée en chapitre 5 et qui montre le besoin d'élaborer un revêtement d'une épaisseur d'au moins 30 µm. Malheureusement, lors du dépôt sur pièces réelles, nous avons constaté que pour ces fortes épaisseurs, l'adhérence des couches de cuivre sur PPS se dégradait.

Une série d'expériences a été réalisée en utilisant des substrats bruts et sablés. Les échantillons sablés favorisant l'accroche mécanique doivent permettre de vérifier l'efficacité du traitement classiquement employé jusque là. De plus, nous avons fait varier les mélanges gazeux en utilisant de l'argon pur, un mélange 90% Ar / 10% $H_2$ et enfin de l'azote pur. Le Tableau 4-4 présente les différentes conditions opératoires utilisées.

| Prétraitement | Nature du gaz | Pression (Pa) | PRF (W) | Polarisation | Temps (min) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 (Classique) | Ar | 13 | 100 | $V_f$ | 4 |
| 2 | Ar/H2 (90%-10%) | 13 | 100 | $V_f$ | 4 |
| 3 | N2 | 13 | 150 | Vf | 4 |
| 4 | N2 | 13 | 150 | - 300V | 4 |

**Tableau 4-4: Conditions de prétraitements pour le dépôt de couches épaisses.**

Nous présentons en Figure 4.23 les résultats concernant les prétraitements utilisant de l'argon. Les temps de dépôts ont été variés de manière à obtenir des épaisseurs de couches allant jusqu'à 30 µm.

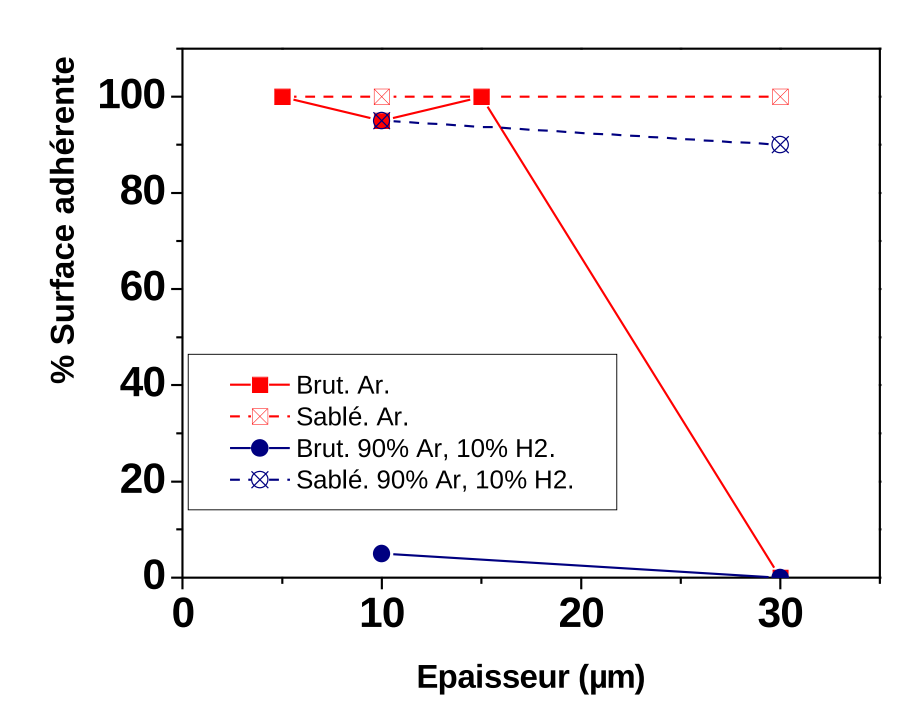



**Figure 4.23: Evolution de l'adhérence en fonction de l'épaisseur des films. Substrats bruts et sablés. Argon pur et mélange Ar/$H_2$.**

Comparons tout d'abord les adhérences obtenues avec un traitement en argon pur pour des échantillons bruts et sablés. Tandis que pour les échantillons sablés, les films restent parfaitement collés au substrat jusqu'à 30 µm d'épaisseur, les échantillons bruts montrent un détachement complet de la couche de cuivre au delà de 15 µm. De plus, il est observé un léger

décollement à 10 µm d'épaisseur, phénomène attestant de la limite du prétraitement avec ce gaz.

Les essais menés avec les échantillons sablés montrent clairement l'efficacité de cette préparation de surface, définie initialement pour le dépôt de couches par bains électrolytiques. Effectivement, quelle que soit l'épaisseur de cuivre déposée (dans la limite des 30 µm testés ici), rien ne se décolle du PPS.

Observons maintenant l'effet de l'ajout de l'hydrogène dans la décharge. Le choix de ce gaz a été fait en s'inspirant d'une étape de décapage réalisée à l'aide de canons ioniques par un fabriquant de réacteur confronté à des objectifs similaires aux nôtres. Bien que dans notre cas, les échantillons ne sont pas polarisés, réduisant considérablement l'énergie des ions $H^+$ comparativement au canon ionique, nous pensions pouvoir améliorer sensiblement l'effet du prétraitement « classique » en apportant un caractère réactif au plasma. Toutefois, ce fut une erreur puisque la Figure 4.23 montre très nettement une dégradation de l'adhérence des couches même sur les substrats sablés. Il est difficile de donner une explication sur les raisons de ces effets, puisque nous n'avons pas poursuivi les investigations au delà des deux essais présentés ici avec l'hydrogène.

Une dernière série d'essais a été menée en utilisant de l'azote. Les résultats obtenus en employant ce gaz réactif pur dans le plasma de traitement sont très satisfaisants. Comme mentionné dans le Tableau 4-4, la puissance initialement choisie fut légèrement augmentée en comparaison du plasma d'argon. L'azote étant un gaz moléculaire, il est nécessaire d'apporter plus d'énergie que pour un gaz monoatomique de manière à rompre les liaisons et atteindre une densité de plasma similaire. Ainsi la puissance a été fixée à 150 W. De plus, toujours en nous inspirant du décapage ionique, nous avons réalisé des essais en utilisant une forte polarisation du substrat (- 300 V). Les résultats d'adhérence obtenus par plasma d'azote sont présentés en Figure 4.24.

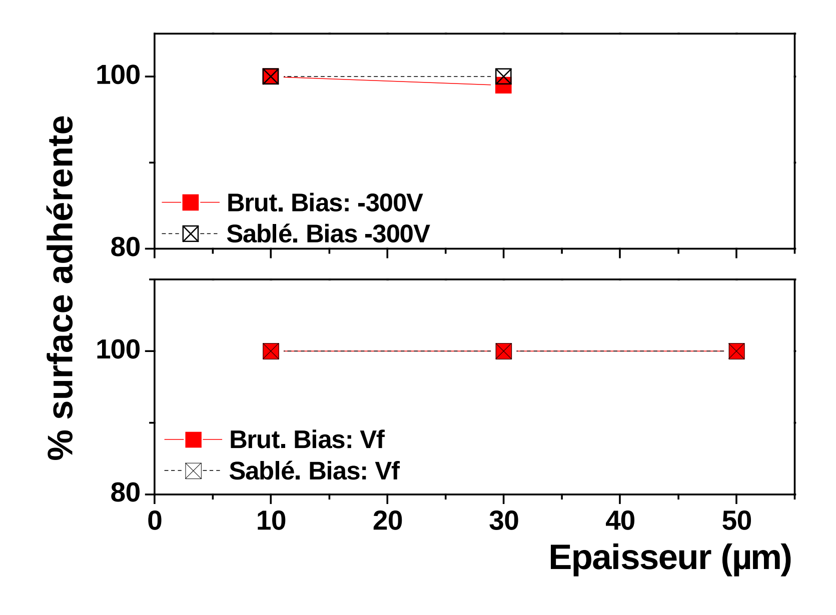



**Figure 4.24: Adhérence de couches épaisses après prétraitement à l'azote.**

Tous les essais menés en employant l'azote comme gaz plasmagène ont permis d'obtenir des couches de cuivre très adhérentes sur leurs substrats de PPS. En effet, si l'on exclut l'échantillon brut traité avec une forte polarisation qui affiche tout de même 95% de surface adhérente, aucun autre échantillon n'a montré de décollement du film métallique. De plus, nous sommes en mesure de déposer une couche de 50 µm d'épaisseur sur substrat brut ce qui est une sécurité pour l'application industrielle requièrant au moins 30 µm.

Dans l'optique de comprendre ce qui permet d'améliorer considérablement la tenue des couches avec l'azote, nous avons mené quelques analyses de l'interface polymère-film par spectroscopie XPS à l'Institut des Matériaux de Nantes. Cette étude est présentée dans la partie suivante.

## IV.4. Analyse de l'interface substrat – film par XPS

L'interface film-substrat est une zone jouant un rôle crucial en permettant d'adapter les différences de propriétés mécaniques entre les deux matériaux. Préalablement aux analyses de l'interface Cuivre-PPS, il a été nécessaire de réaliser des analyses de composition du substrat vierge. De plus, le procédé employé laisse supposer l'apparition d'un dépôt très fin lors du prétraitement du fait de la pulvérisation de la boucle. La spectroscopie de photoélectrons ne permettant pas de mesures au delà d'une dizaine de nanomètre de la surface, il a été choisi pour ces analyses, de ne pas déposer de couche consécutivement au prétraitement.

### IV.4.1. Analyse du PPS brut.

#### *IV.4.1.a. Données fournisseur et composition par analyse microsonde.*

Le matériau utilisé comme substrat est composé d'une matrice en poly-sulfure de phénylène (PPS) à laquelle sont ajoutées des fibres de verre (40%) permettant d'améliorer la tenue mécanique des pièces. La molécule de sulfure de phénylène est présentée en Figure 4.25 où les atomes de carbone liés à un atome de soufre et ceux liés à deux atomes de carbone sont respectivement indicés par les chiffres 2 et 1. De plus, il est mentionné la présence de charges minérales mais leurs natures et quantités ne sont pas indiquées.

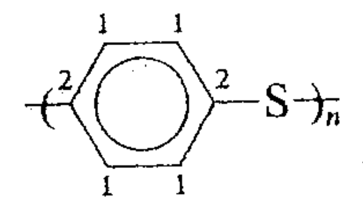



**Figure 4.25: Molécule de sulfure de phénylène.**

Des analyses chimiques par microsonde (analyses EDS fines) ont été réalisées sur le polymère vierge par F. Guimarães à l'Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação (INETI) à Porto au Portugal. Ces mesures ont permis de dresser une cartographie chimique du substrat. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.26. Notons que les intensités en fausses couleurs sont relatives et ne peuvent être comparées d'un élément à l'autre en raison d'une

émission variant d'un élément chimique à un autre, la sensibilité étant croissante des éléments les plus légers (carbone, oxygène) aux éléments les plus lourds.

Les différents éléments observés sont répartis de manière hétérogène. Sans grande surprise, nous pouvons constater que la matrice est essentiellement composée de carbone et de soufre, éléments constitutifs du monomère de sulfure de phénylène. Notons cependant la présence de magnésium (minéral de charge) et l'absence de signal d'oxygène dont la présence en surface n'est pas détectée compte tenu de la profondeur d'analyse. Les îlots observés sur les cartes sont caractéristiques des fibres de verre, composées outre d'oxygène et de silicium, d'aluminium et de calcium. Préalablement à l'analyse, un dépôt de cuivre de quelques dizaines de nm avait été effectué ; cette couche superficielle de cuivre n'est pas détectée. Notons que l'image en noir et blanc de la Figure 4.26 est une image MEB qui illustre la morphologie de surfaces du polymère.

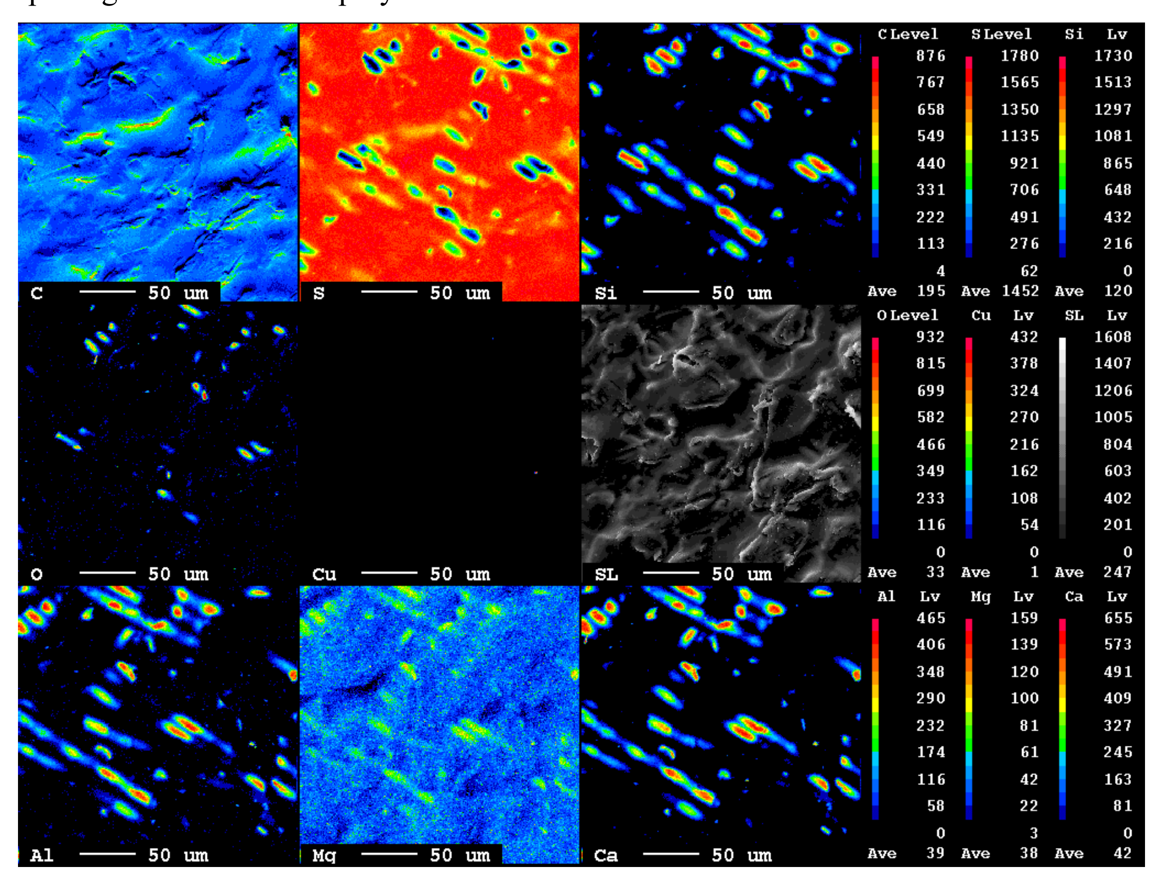



**Figure 4.26: Cartographie chimique d'une surface PPS par microsonde.**

## *IV.4.1.b. Analyses XPS du PPS.*

L'objectif principal de cette série d'expériences est de déterminer les modifications en surface du polymère qui pourraient justifier l'amélioration de l'adhérence des films de cuivre lorsque le substrat subit un prétraitement par plasma. De ce fait, nous avons réalisé des analyses de photo-émission X (XPS) qui permettent notamment de déterminer la composition chimique d'un matériau avec une profondeur d'analyse d'une dizaine de nanomètre. Ces analyses ont été effectuées à l'Institut des Matériaux de Nantes qui dispose de plusieurs dispositifs de photo-émission X. Elles ont été effectuées sous la responsabilité de C. Cardinaud à l'aide d'un spectromètre Axis-Ultra de chez Kratos Analytical.

Dans un premier temps, nous avons observé la surface du polymère vierge. Celui-ci a toutefois été préalablement nettoyé dans un bain à ultrasons en utilisant de l'éthanol comme solvant. Le spectre obtenu est présenté ci-après.

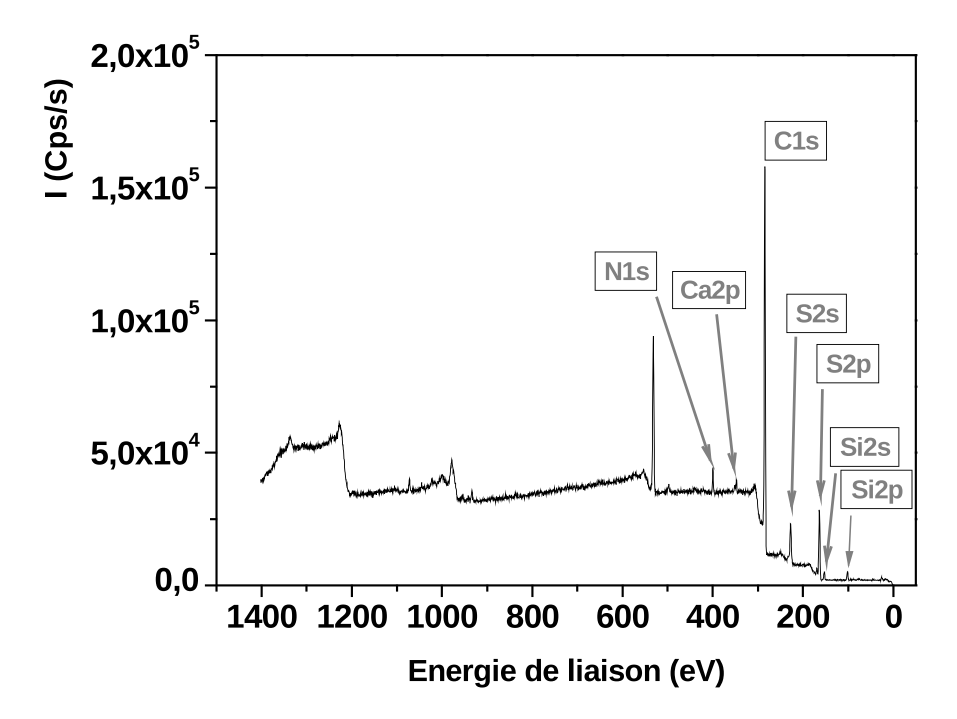



**Figure 4.27: Spectre XPS du PPS brut.**

Plusieurs éléments ont été détectés. Nous les avons répertorié, ainsi que les différentes raies associées, dans le Tableau 4-5. Les raies qui y apparaissent en jaune sont celles qui sont utilisées pour la quantification des espèces présentent dans la zone d'analyse. Préalablement à la détermination de la composition atomique des échantillons analysés, nous devons prendre en compte la spécificité de certains éléments détectés. Intéressons nous tout d'abord au carbone. Compte tenu de la structure de la molécule de sulfure de phénylène (Figure 4.25), il faut considérer deux types d'atomes de carbone.

| Elément | Raie | E.Liaison (eV) |
|---|---|---|
| C | 1s (1) | 284,7 |
| | 1s (2) | 285,2 |
| S | 2s | 228 |
| | 2p1/2 | 165 |
| | 2p3/2 | 164 |
| O | 1s | 531 |
| Si | 2s | 151 |
| | 2p | 99 |
| N | 1s | 398 |
| Ca | 2p1/2 | 351 |
| | 2p3/2 | 347 |

**Tableau 4-5: Eléments détectés en surface du PPS et pics XPS associés.**

Le premier (configuration 1) est lié à deux autres atomes de carbone et un atome d'hydrogène. Le second (configuration 2) est lié à deux atomes de carbone et un atome de soufre. Du fait de leur environnement électronique différent, l'énergie des électrons de cœur émis par les deux types de carbone sera sensiblement différente. Ainsi, la raie C1s observée sur les spectres expérimentaux représente en réalité la somme de l'émission des deux types de carbone. La Figure 4.28, issue du Handbook of Photo-émission [76], illustre à l'aide de déconvolution du spectre de la raie en différentes contributions pour le PPS pur.

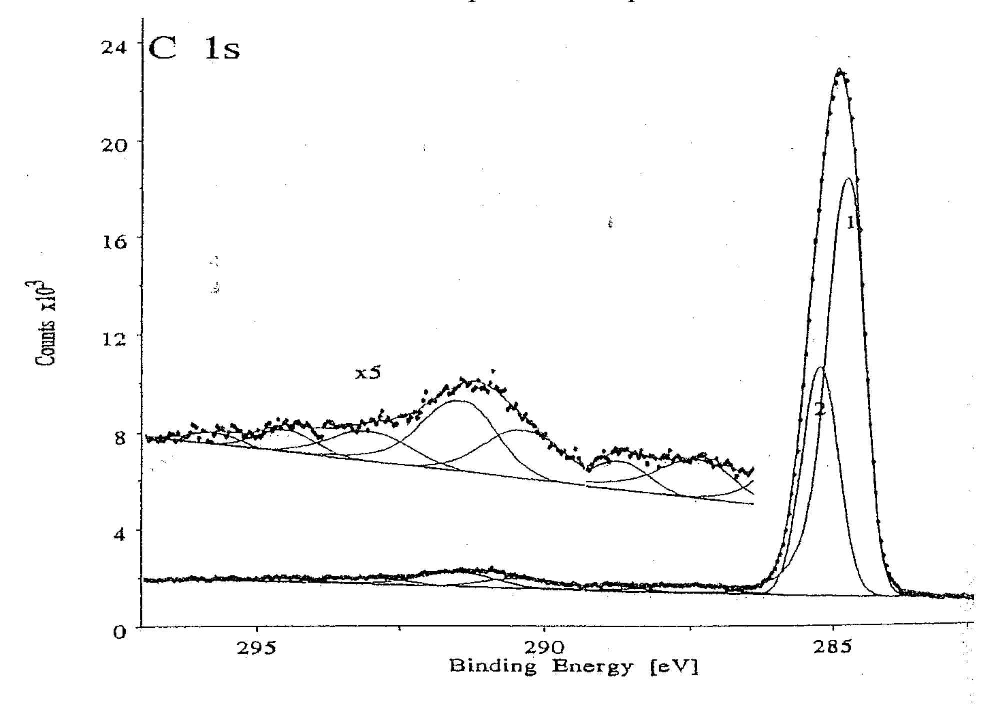



**Figure 4.28: Déconvolution du pic C1s du carbone pour la molécule de PPS.**

Il est important de pouvoir déterminer la proportion d'atomes dans la configuration 2 car celle-ci est propre à la liaison S-C dans l'environnement du carbone émetteur. En revanche, le pic $C1s_{(1)}$ peut en partie provenir d'une pollution organique. En effet les rapports stœchiométrique C/S et $C_{(1)}/C_{(2)}$ doivent respectivement être de 6 et 2. Ainsi, nous avons réalisé une telle déconvolution du pic C1s comme l'illustre la Figure 4.29. Les aires des raies $C1s_{(1)}$ et $C1s_{(2)}$ sont prisent en considération pour la quantification des espèces présentes dans le matériau.

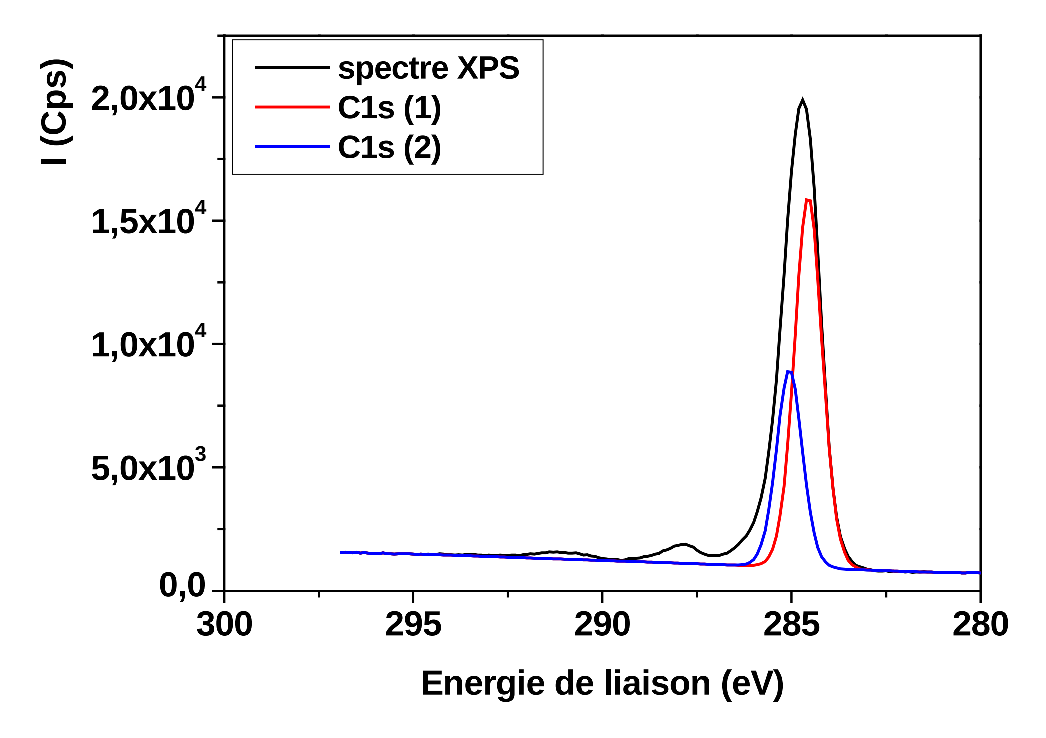



**Figure 4.29: Contributions des différents types d'atomes de carbone au pic C1s. Spectre expérimental du PPS brut, incidence normale.**

Comme il l'a été précisé précédemment, il est ajouté au matériau lors de son élaboration quelques éléments de charge. Les analyses de microsonde ont effectivement révélé la présence d'éléments minéraux (silicium, aluminium et calcium) dans les fibres ainsi que de magnésium dans la matrice. Les analyses XPS ne permettent pas de déceler l'aluminium ni le magnésium et montrent que le calcium n'est présent qu'à l'état de traces. En effet, le signal obtenu pour cet élément sort à peine du bruit de fond. La Figure 4.30 montre les raies d'émission de cet élément situées à 351 et 347 eV. En raison du très faible signal, nous ne prendrons pas en compte le calcium pour l'étude quantitative de la composition du polymère.

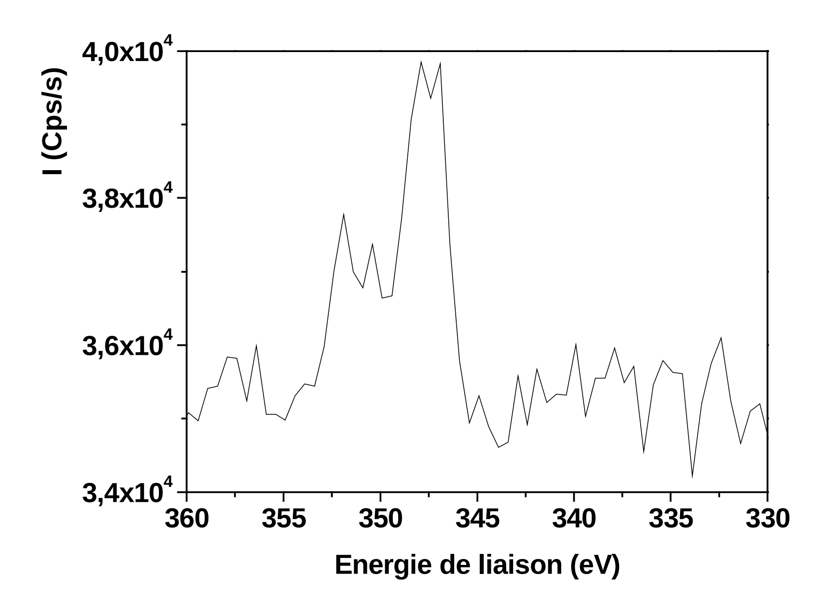



**Figure 4.30: Agrandissement du pic de calcium.**

Les diagrammes présentés en Figure 4.31 et Figure 4.32 montrent la composition des substrats bruts en pourcentage atomique pour deux orientations d'analyses. La première effectuée avec un détecteur en position normale permet de sonder plus profondément le matériau tandis que la seconde réalisée à 60° renseigne essentiellement sur la composition de surface, la profondeur d'analyse étant divisée de moitié. La comparaison de ces deux mesures permet la localisation en profondeur des éléments détectés. Ici, une pollution de surface à l'azote et l'oxygène peut être supposée, leurs proportions augmentant avec l'angle d'analyse au dépend du carbone et du soufre.

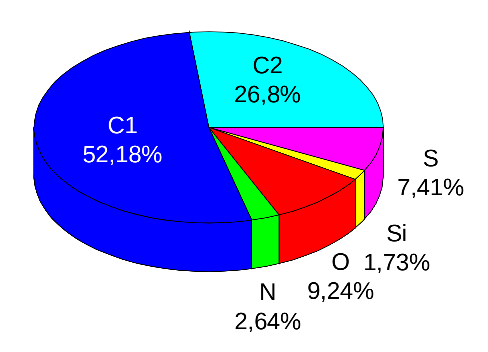



**Figure 4.31: Composition du PPS en pourcentage atomique. Incidence normale.**

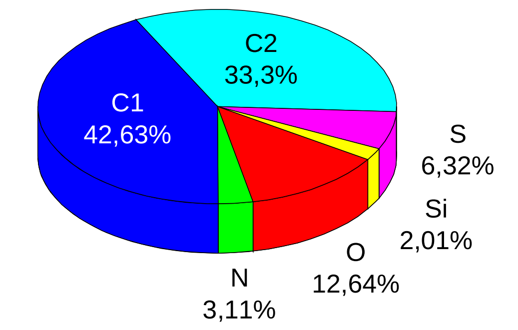



**Figure 4.32: Composition du PPS en pourcentage atomique. Incidence 60°.**

De plus, il est important de noter que du fait de l'hétérogénéité du matériau, les proportions entre éléments peuvent varier en fonction de la zone d'analyse, celle-ci pouvant être plus ou moins riche en fibres de verre. Le rapport des atomes de silicium et de soufre peut permettre

d'estimer la richesse en fibres de la zone d'analyse. Ici la zone sondée à 60° contiendrait plus de silice.

## IV.4.2. Analyse des échantillons prétraités

### *IV.4.2.a Conditions de traitement.*

Nous avons soumis le PPS à deux types de traitement ayant montré une efficacité différente quant à l'amélioration de l'adhérence des films de cuivre. Le premier est le traitement utilisant de l'argon (Ar) comme gaz plasmagène, le second de l'azote ($N_2$). Pour le traitement en azote, qui est le plus efficace, nous avons fait varier le temps de traitement de 1 à 4 minutes. Les conditions de décharge sont rappelées dans le Tableau 4-6. Notons que la puissance RF que nous avons appliquée est supérieure avec l'azote. Cela permet de compenser la consommation de puissance liée à l'excitation vers des niveaux vibrationnels de la molécule $N_2$. Les échantillons ne sont pas polarisés et sont nettoyés dans un bain à ultrasons d'éthanol préalablement à leur traitement.

| Echantillon | **Gaz (Débit sccm)** | **Pression (Pa)** | **Puissance RF (W)** | **Temps (min)** | **Polarisation** |
|---|---|---|---|---|---|
| **PPS vierge** | x | x | x | x | x |
| **Ar 4** | Ar (100) | 13 | 100 | 4 | Vf |
| **$N_2$ 1** | $N_2$ (100) | 13 | 150 | 1 | Vf |
| **$N_2$ 2** | $N_2$ (100) | 13 | 150 | 2 | Vf |
| **$N_2$ 4** | $N_2$ (100) | 13 | 150 | 4 | Vf |

**Tableau 4-6: Conditions de prétraitements.**

### *IV.4.2.b. Analyses XPS*

Les quatre échantillons traités ont été analysés par XPS. Pour chacun d'eux, nous avons réalisé deux mesures à 0° et 60°. Les spectres ainsi obtenus ont été normalisés sur celui du PPS vierge dans la région plane comprise entre 400 et 500 eV. Ils sont présentés sur la Figure 4.33.

En analysant ces spectres, la première chose à noter, outre des intensités de pics différentes, est l'apparition de nouveaux éléments, le cuivre et le chlore. Le détail des raies associées est présenté dans le Tableau 4-7.

L'origine du cuivre est liée au type de plasma utilisé pour le traitement. En effet, ce plasma est généré à l'aide d'une spire interne en cuivre alimentée en radiofréquence. De ce fait, cette antenne est portée à un potentiel d'auto-polarisation fortement négatif par rapport au potentiel plasma, les ions sont accélérés vers celle-ci ce qui provoque sa pulvérisation.

L'origine du chlore a été plus difficile à identifier. Il semblerait qu'elle soit liée à l'évaporation d'une colle utilisée pour réaliser l'étanchéité de certains passages sous vide nécessitant son emploi. Cette colle est en partie composée de néoprène $C_4H_5Cl$. Si cela est avéré, il y a alors également une pollution au carbone après passage dans le réacteur.

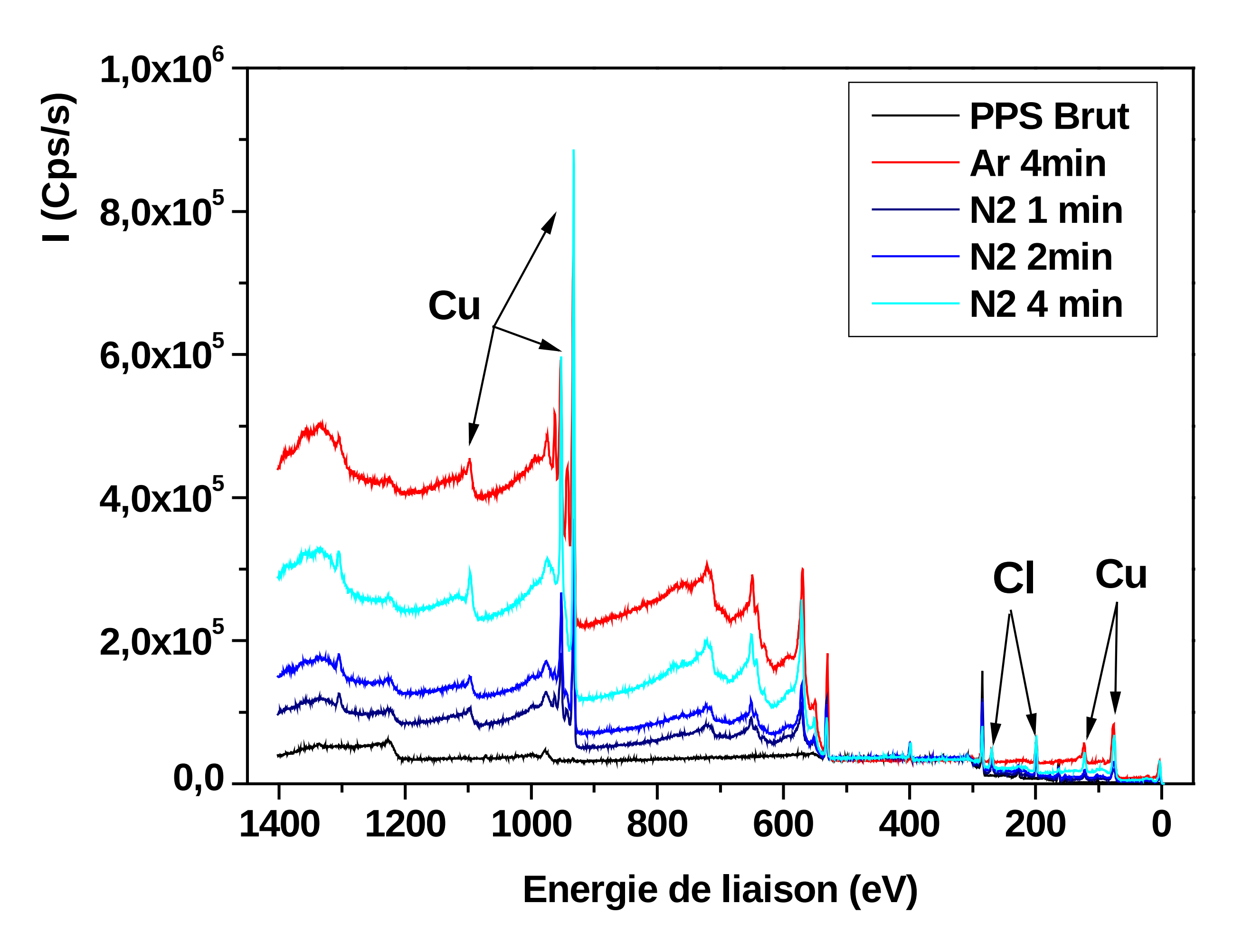



**Figure 4.33: Spectres XPS des différents échantillons analysés.**

| Elément | Raie | En. liaison (eV) |
|---|---|---|
| Cl | 2s | 271 |
| | 2p1/2 | 201 |
| | 2p3/2 | 199 |
| Cu | 2s | 1097 |
| | 2p1/2 | 953 |
| | 2p 3/2 | 933 |
| | 3s | 123 |
| | 3p1/2 | 77 |
| | 3p3/2 | 75 |

**Tableau 4-7: Raies de chlore et de cuivre observées sur les échantillons prétraités.**

## IV.4.3. Influences des prétraitements

Afin de comprendre les différences induites par les deux types de traitement, analysons en détail le comportement de chaque élément constitutif. Dans un premier temps, observons le carbone, le soufre et le silicium qui sont des éléments caractéristiques du substrat.

### *IV.4.3.a. Le carbone, le soufre et le silicium*

Le carbone, le soufre et le silicium sont des éléments caractéristiques du substrat. Les raies étudiées pour ces éléments C1s, S2p et Si2p sont respectivement localisées autour de 285 eV, 164 eV et 103 eV et présentées ci-après. Les graphiques de gauche correspondent aux échantillons orientés perpendiculairement à l'analyseur, ceux de droites ceux inclinés de 60° par rapport à l'analyseur.

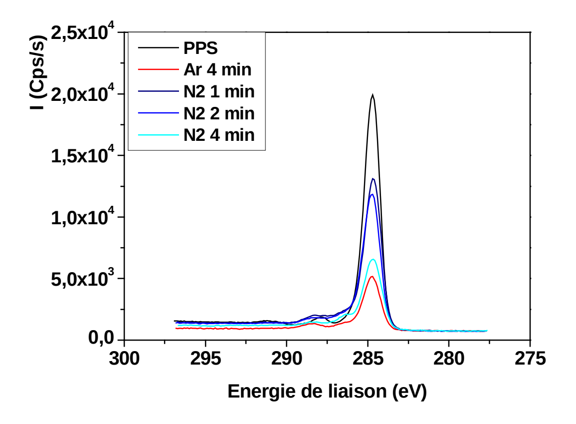
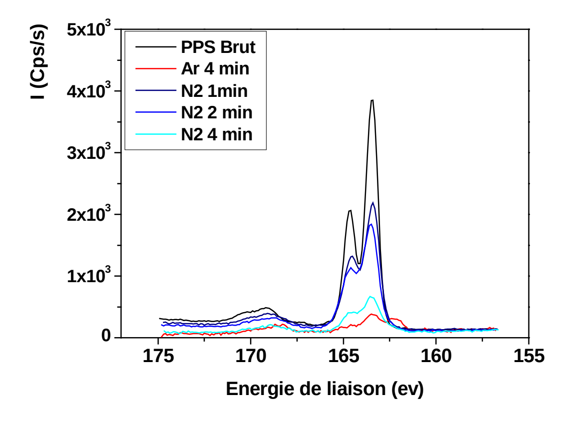



**Figure 4.34: Pic de carbone C1s. Incidence normale.**

**Figure 4.35: Pic de carbone C1s. Incidence 60°.**



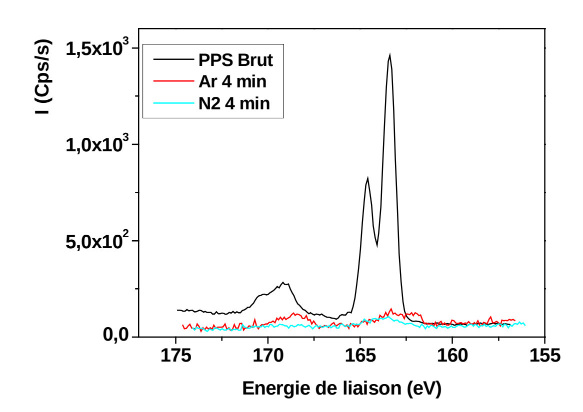
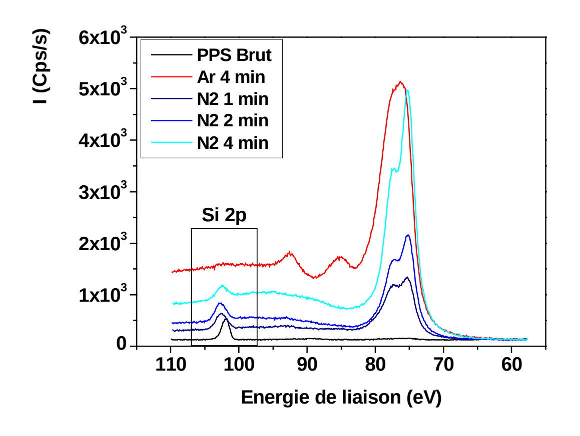




**Figure 4.36: Pic de soufre S2p. Incidence normal.**

**Figure 4.37: Pic de soufre S2p. Incidence 60°.**



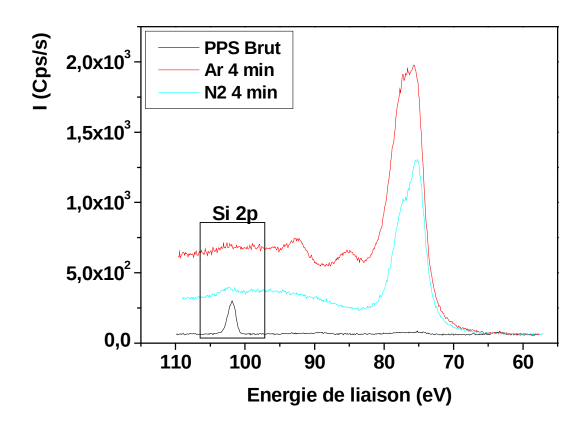




**Figure 4.38: Pic de silicium Si2p. Incidence normale.**

**Figure 4.39: Pic de silicium Si2p. Incidence 60°.**

Quel que soit le traitement imposé et pour chacun de ces éléments, l'intensité du signal est plus faible que celle de l'échantillon brut. De plus, dans le cas du traitement azoté, celle-ci diminue avec le temps d'exposition au plasma. Ce résultat est attribué au dépôt de matière en surface qui limite la profondeur d'échappement des photoélectrons.

Des différences subsistent néanmoins entre les deux types de traitement. Avec 4 minutes de plasma d'argon, le signal de silicium a totalement disparu quelque soit l'orientation du substrat, ce qui pour le même temps de traitement n'est pas le cas avec le plasma d'azote où l'absence de signal n'est visible qu'à 60°. On peut ainsi faire l'hypothèse que le matériau déposé avec l'argon est plus épais. Ceci peut être lié à une pulvérisation de la boucle plus importante avec l'argon qui présente un coefficient de pulvérisation supérieur à celui de l'azote.

Le signal de soufre est lui aussi fortement atténué. Son évolution conforte l'observation précédente et précise que la plus grande épaisseur déposée est voisine de 10 nm (profondeur d'échappement des photoélectrons). Notons également pour le traitement de 4 minutes en argon, la présence d'un épaulement aux faibles énergie du pic S2p (~162 eV) qui pourrait correspondre à des sulfures métalliques.

Tout comme les éléments précédents, le signal de carbone diminue avec le temps de traitement mais reste encore intense après quatre minutes de pré traitement. De plus, on peut remarquer qu'en analysant à 60°, le pic C1s est plus intense pour le traitement à l'argon. Ceci impliquerait une richesse en carbone plus élevée dans la couche d'interface déposée en utilisant ce gaz.

### *IV.4.3.b. Le cuivre.*

Le cuivre est le principal constituant du matériau se déposant en surface pendant la phase de prétraitement du substrat. L'énergie de liaison des électrons présents sur les niveaux Cu $2p_{1/2}$ et Cu $2p_{3/2}$ est respectivement de 953 eV et 933 eV. Les pics observés par XPS sont présentés ci-après.

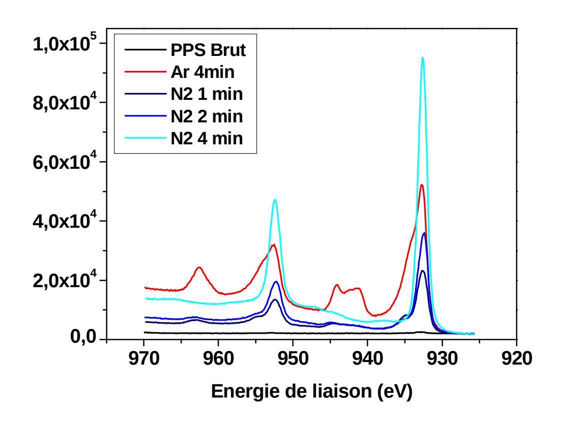



**Figure 4.40: Pics de cuivre Cu2p. Incidence normale.**

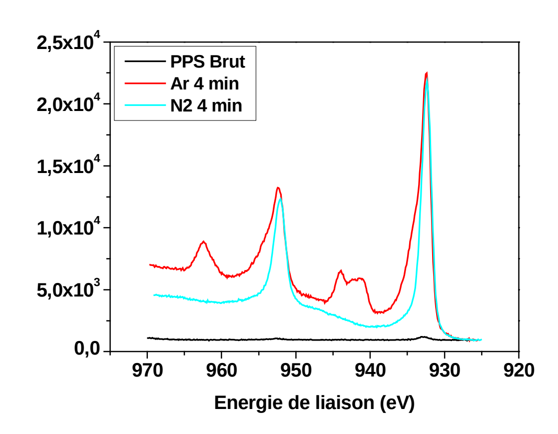



**Figure 4.41: Pics de cuivre Cu2p. Incidence 60°.**

L'augmentation du signal avec le temps, dans le cas du traitement azoté, vient confirmer les résultats obtenus pour le carbone, le soufre et le silicium. Il y a effectivement un dépôt de cuivre en surface des échantillons. Les raies sont centrées sur les énergies caractéristiques du cuivre pur, il n'y a donc pas de liaisons entre le cuivre et d'autres éléments lors de l'emploi d'azote durant la phase de traitement.

Le signal obtenu avec un traitement à l'argon montre que le matériau déposé dans ce cas comporte une phase d'oxyde de cuivre CuO caractérisée, d'une part par l'apparition de pics centrés à 941, 943 et 963 eV et, d'autre part, aux épaulements aux hautes énergies des pics Cu2p situés à 932 et 953 eV. Cette forme de signal correspond en effet au spectre observé dans le Handbook of Photo-emission pour ce composé.

La nature de la couche est différente selon le gaz plasmagène utilisé. L'argon étant un gaz rare, il n'interagit pas chimiquement avec les autres éléments présents dans la décharge. En utilisant l'azote, le plasma de traitement devient réactif. Il y a possibilité de formation d'oxyde d'azote en volume. L'oxygène résiduel dans le réacteur serait ainsi évacué par le pompage et contribuerait moins à la formation de la couche en surface des échantillons.

### IV.4.3.c. L'oxygène.

L'oxygène est observé autour de 531 eV par son pic $O_{1s}$ sur les Figure 4.42 et Figure 4.43. Compte tenu de l'apparition d'une couche d'interface lors de l'exposition du PPS au plasma de traitement, la contribution de l'oxygène provenant des fibres de silicium a tendance à diminuer avec l'épaisseur contrairement à la contribution provenant de la couche d'interface qui elle a tendance à augmenter.

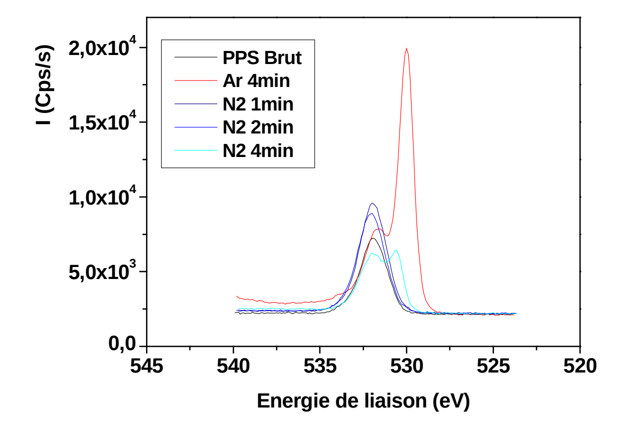



**Figure 4.42: Pic de l'oxygène O1s. Incidence normale.**

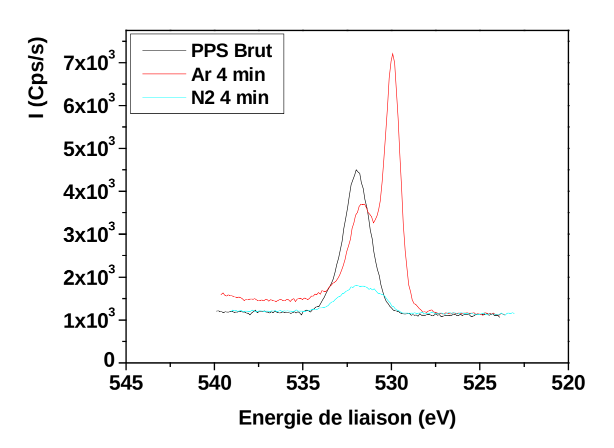



**Figure 4.43: Pic de l'oxygène O1s. Incidence 60°.**

Dans le cas du traitement en azote, seul l'échantillon réalisé à 4 minutes présente un épaulement situé vers les faibles énergies pour une orientation normale. Cet épaulement disparaît lorsque l'échantillon est incliné de 60°. Il y aurait donc la possibilité de liaison oxygène métal à l'interface substrat/couche.

Dans le cas du traitement à l'argon, le pic $O_{1s}$ affiche deux composantes. La première est centrée à 532 eV. La seconde, décalée vers les faibles énergies, témoigne de l'existence de liaison entre l'oxygène et un métal qui, a priori, est le cuivre provenant de la pulvérisation de la boucle RF. Ceci confirme la présence d'une phase oxydée dans le matériau de surface.

## *IV.4.3.d. L'azote.*

L'énergie de liaison des photoélectrons situés sur le niveau N1s de l'azote est de 398 eV. Les Figure 4.44 et Figure 4.45 présentent ce pic d'émission pour des angles d'analyse respectifs de 0° et 60°.

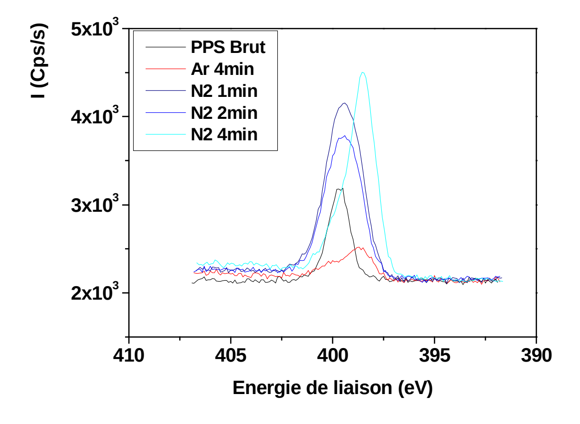



**Figure 4.44: Pic de l'azote N1s. Incidence normale.**

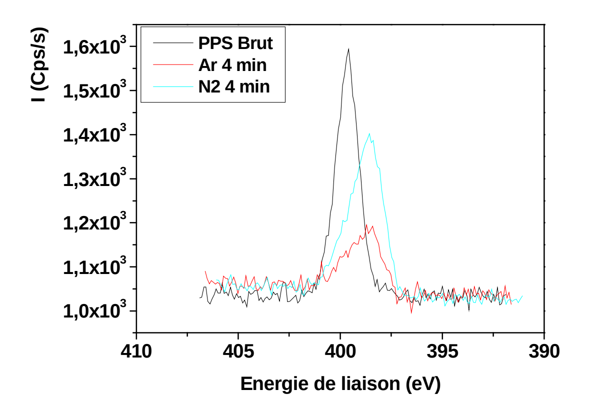



**Figure 4.45: Pic de l'azote N1s. Incidence 60°.**

L'azote observé sur l'échantillon de PPS vierge provient très probablement de molécules $N_2$ adsorbées en surface, les échantillons ayant été remis à l'air entre l'élaboration et l'analyse.

Lorsque le polymère est soumis à un plasma d'azote, le signal de cet élément est plus important que pour des échantillons non traités. Toutefois, l'aire des raies semble peu croître avec le temps d'exposition au plasma. Le pic relatif au traitement de 4 minutes est décalé vers les faibles énergies. Dans ce cas, l'azote pourrait être en partie lié au cuivre ; il n'existe cependant pas de précédent dans la littérature montrant l'existence d'une phase de nitrure de cuivre.

Avec un traitement à l'argon, le signal d'azote chute fortement. Le pic N1s est aligné avec celui du traitement en azote de 4 minutes. Il y aurait donc le même type de liaison N-X pour les deux traitements de 4 minutes.

### *IV.4.3.e. Le chlore.*

Le chlore est un polluant involontairement introduit dans le réacteur. Il est observable via ses pics Cl $2p_{1/2}$ et Cl $2p_{3/2}$ respectivement localisés à 201 eV et 199 eV.

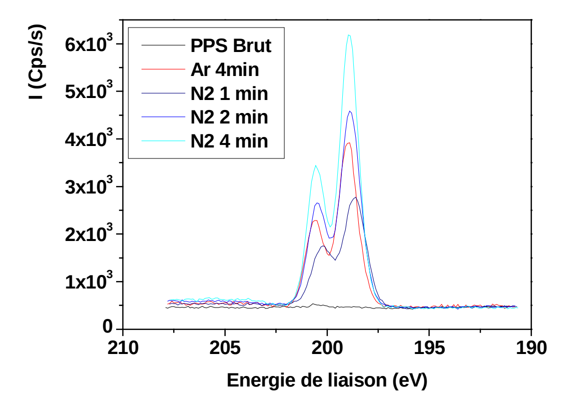



**Figure 4.46: Pic du chlore Cl2p. Incidence normale.**

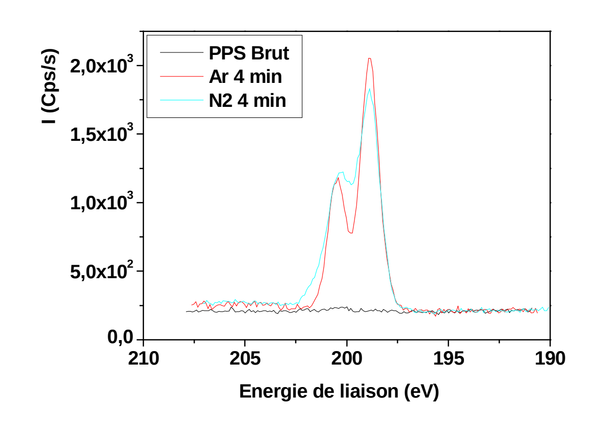



**Figure 4.47: Pic du chlore Cl2p. Incidence 60°.**

Avec le traitement en azote, il peut être observé à 0° une augmentation de l'aire des raies avec le temps de traitement qui correspond à l'incorporation continue du chlore durant la croissance de la couche d'interface.

Pour un temps d'exposition au plasma de 4 minutes en incidence normale, l'aire des pics de chlore est plus faible lorsque le gaz utilisé est l'argon. En revanche, les pics sont comparables lors de l'analyse à 60°.

### *IV.4.3.f. Quantification des espèces.*

Après avoir étudié le comportant de pics de photoémission de chaque élément pour les différents traitements appliqués au polymère, observons les modifications de compositions qu'ils engendrent en surface. Les compositions en pourcentage atomique des différents échantillons ont été déterminées en tenant compte de l'aire des pics corrigée du facteur de sensibilité pour les raies considérées.

Nous avons reporté en Figure 4.48 la composition atomique du PPS ainsi que celle de chaque échantillon prétraité et analysé avec un angle de détection nul. Pour l'angle de détection de 60° (Figure 4.49), seules les compositions des échantillons traités 4 minutes ont été reportées. Si l'on assume que pour ces temps de traitement, l'épaisseur de la couche d'interface est suffisante pour rendre la contribution du substrat négligeable, alors la composition reportée correspond directement à celle de la couche d'interface.

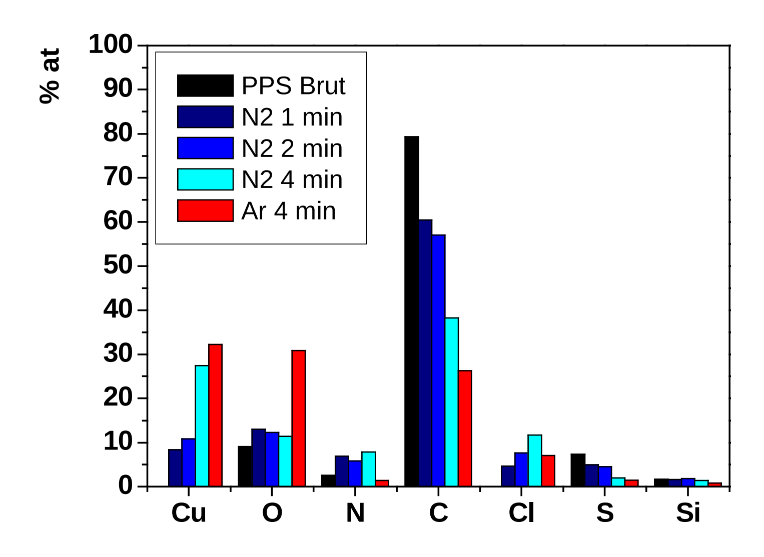



**Figure 4.48: Composition atomique de surface en fonction du traitement. Angle d'analyse : 0°.**

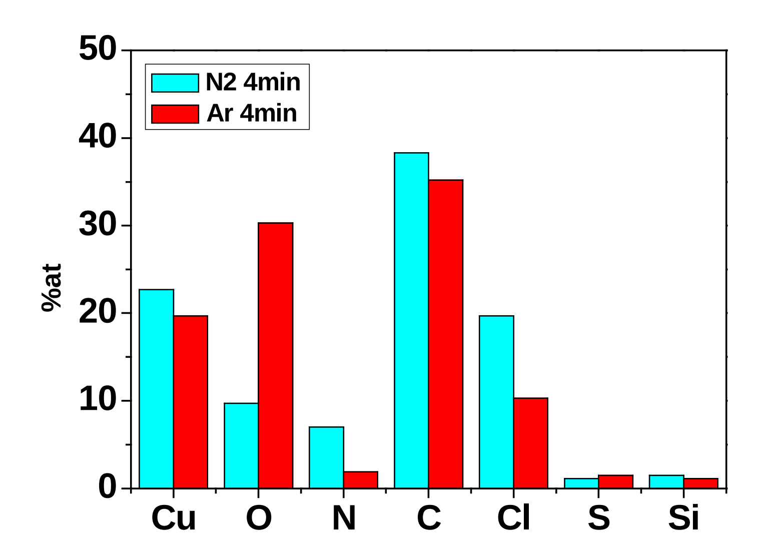



**Figure 4.49: Composition atomique de surface en fonction du traitement. Angle d'analyse: 60°.**

L'exposition du polymère à différents plasmas de traitement a pour effet de changer la surface sur laquelle sera déposée par IPVD les couches minces de cuivre. Ces modifications apparaissent sous forme d'un dépôt dont l'élément majoritaire, le cuivre, provient de la pulvérisation de la boucle.

La principale différence observée entre les deux types de traitement se situe au niveau de l'oxygène. Sur la Figure 4.49, on constate un taux d'oxygène trois fois plus important dans la couche entre un échantillon traité à l'argon et un autre à l'azote. Une partie de cet oxygène est bien évidemment adsorbée en surface, tandis qu'une autre contribue à la formation d'une phase oxydée du cuivre dans le cas du traitement à l'argon.

Le traitement à l'azote permet de maintenir un taux d'oxygène faible en surface si bien que le matériau déposé reste métallique. L'adhérence des couches est meilleure à la suite d'un

traitement azoté. Elle serait visiblement très dépendante de la nature de la couche de prétraitement, une phase oxydée semblant néfaste. Cette impression peut être confortée par des essais de prétraitement réalisés en employant un mélange gazeux argon / oxygène, non présentés dans cette thèse, qui avaient tous conduit au décollement total des films de cuivre.

L'échantillon traité à l'azote présente des taux d'azote et de chlore bien supérieurs à ceux observés pour le traitement à l'argon. Tandis que l'on suppose pour ce dernier la localisation de l'azote en surface sous forme de molécules $N_2$ (azote de l'air), l'azote relatif au traitement azoté serait en partie contenu dans la couche, soit sous forme interstitielle, soit lié au cuivre bien que cette dernière hypothèse semble peu probable.

La pollution au chlore est plus élevée dans le cas d'un traitement azoté où cet élément représente 20% de la composition de la couche d'interface. Il est difficile d'évaluer le rôle joué par le chlore dans l'adhérence des films de cuivre. En revanche, si sa source est avérée exacte (colle néoprène), il sera aisé de le supprimer si besoin.

# Chapitre 5 : TRANSFERT INDUSTRIEL

Le projet DEPOPLASMA a été initié par la société RADIALL dans l'optique de trouver une alternative au dépôt de revêtements métalliques par voies électrolytiques et chimiques pour l'élaboration de connecteurs. L'objectif de ce projet était d'une part l'étude du dépôt d'une couche de cuivre conductrice et adhérente puis d'autre part la conception d'un prototype industriel pour la métallisation de pièces 3D. Ce chapitre concerne les essais menés en vue du transfert industriel du procédé IPVD. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats concernant la conformité des films déposés sur boîtiers de connecteurs. Une comparaison sera ensuite faite entre les dépôts IPVD et ceux issus de la métallisation par voie humide, tant d'un point de vue électrique que de l'adhérence. Enfin, nous présenterons un cahier des charges d'un prototype industriel puis évoquerons l'aspect économique en présentant une estimation du coût des pièces réalisées avec un tel procédé.

## V.1. Objectif connecteurs 3D

Les revêtements des connecteurs produits par Radiall doivent remplir plusieurs fonctions. Les couches de cuivre sont tenues d'assurer le passage de courants intenses (tenue au coup de foudre) et le blindage électromagnétique (intégrité des signaux). Dans un premier temps, il est important de contrôler le recouvrement de la pièce. Il faut ensuite s'assurer de la tenue de cette couche dans le temps. Un revêtement protecteur doit aussi être appliqué en surface. Celui-ci doit satisfaire à des propriétés mécaniques notamment en ce qui concerne la résistance à l'usure par accouplement des boîtiers, des propriétés tribologiques (coefficient de frottement limité) ainsi qu'à la résistance à la corrosion (tenue au brouillard salin) Figure 5.1.

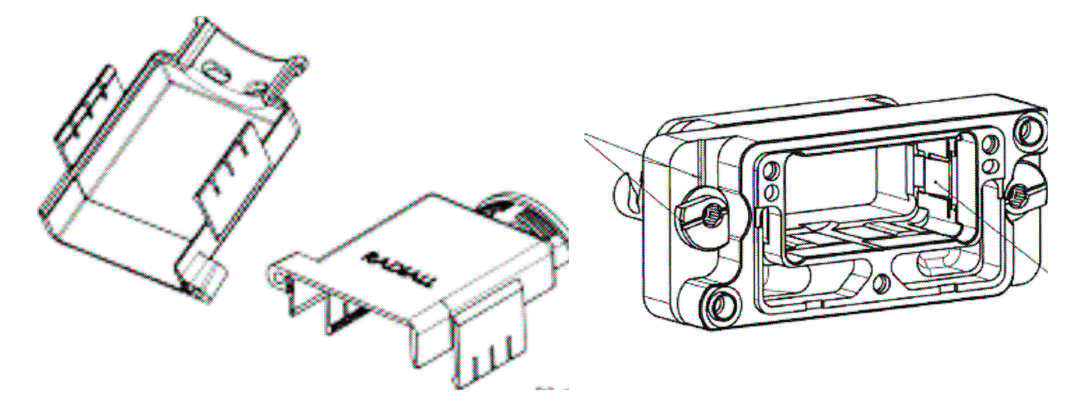


**Figure 5.1: Exemple de pièces à métalliser. A gauche : Boîtier type B1. A droite : Capot type B1.**

### V.1.1. Conditions expérimentales.

Lors de la définition du projet DEPOPLASMA, il a été choisi de réaliser les essais de métallisation 3D sur la plate-forme du CEDP de Dreux via le CRT-plasma-laser d'Orléans. Malheureusement, ce partenaire nous a fait défaut et il n'a pas été possible d'accéder à une plate-forme de dépôt de pièces 3D de dimensions correspondant à notre projet. Ainsi, les essais 3D ont été menés dans le réacteur du LPGP, celui-ci n'étant pas spécialement conçu en tant que réacteur d'étude pour cette phase de pré-industrialisation. La métallisation de connecteurs 3D nécessite de disposer d'un porte échantillon animé d'un mouvement planétaire afin de limiter les zones d'ombrage et ainsi d'obtenir un recouvrement homogène

de la pièce. Le porte échantillon du réacteur de laboratoire étant fixe, les connecteurs ont été métallisés en deux étapes, face externe puis face interne du capot en visu du magnétron, comme l'illustre la Figure 5.2. Ainsi, les parois latérales externes sont inévitablement exposées deux fois au plasma. Les essais sont menés sur capots de connecteurs de types B1. En raison de leur forme, les faces interne et externe ne sont pas situées à la même distance de la boucle lors du dépôt du film de cuivre ce qui pourrait engendrer une inhomogénéité des propriétés électriques.

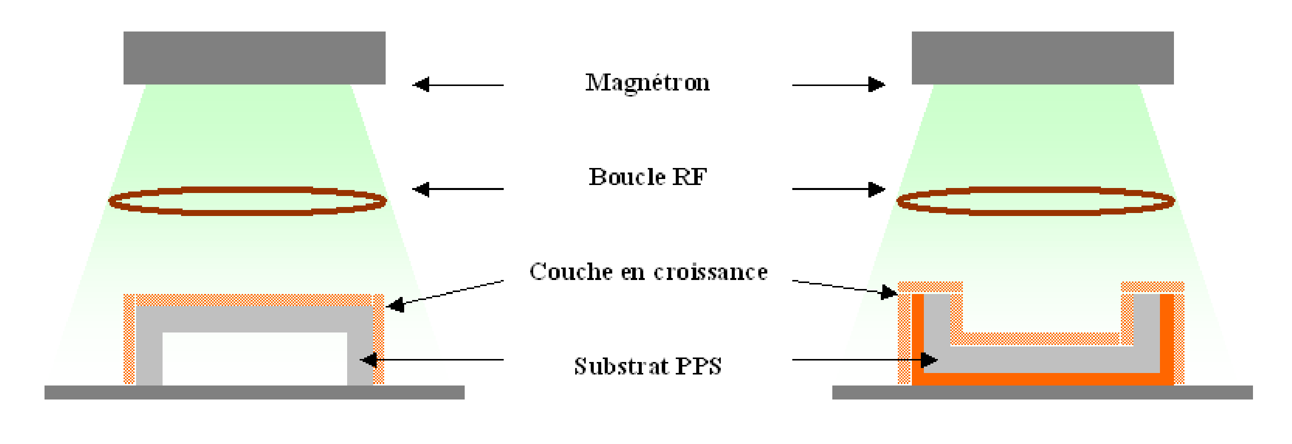



**Figure 5.2: Etapes de métallisation de connecteurs B1.**

Lors de la menée de cette série d'essais, le traitement à l'azote n'avait pas encore été défini. Les pièces ont été sablées puis traitées à l'aide d'un plasma ICP d'argon (Figure 5.3) puis métallisées (Figure 5.4 ).



**Figure 5.3: Prétraitement des Capots B1. Gaz: Ar, Pression: 13 Pa, $P_{RF}$: 100 W, $I_{Mag}$ : 0 mA.**

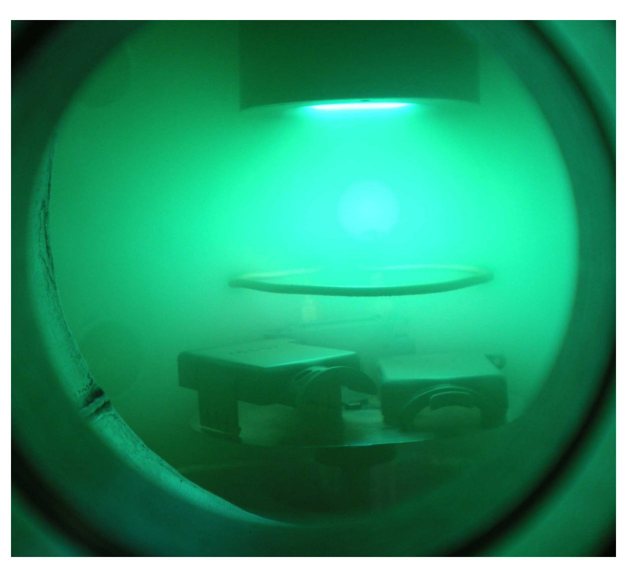


**Figure 5.4: Métallisation de capots B1 par IPVD. Pression : 5 Pa, PRF : 100 W, $I_{Mag}$ : 500 mA.**

## V.1.2. Conformité des dépôts.

Dans un premier temps, nous avons voulu observer la répartition du cuivre déposé sur le substrat en PPS. Des observations au microscope électronique à balayage ont été menées sur un premier capot dont les conditions de dépôt sont les suivantes : P = 5 Pa, $P_{RF}$ = 100 W, $I_{Mag}$ = 500 mA, $Tps_{Dépôt}$ = 120 min/face. Une coupe transversale a été effectuée à la moitié de la longueur du substrat afin de pouvoir observer le dépôt dans sa tranche. Les Figure 5.5 et Figure 5.6 correspondent aux clichés respectifs aux faces externes et latérales du capot. Tandis que dans ces conditions, une quinzaine de microns sont déposés sur la face externe, l'épaisseur du dépôt sur la face latérale n'est que d'une douzaine de microns pour un temps de dépôt double.

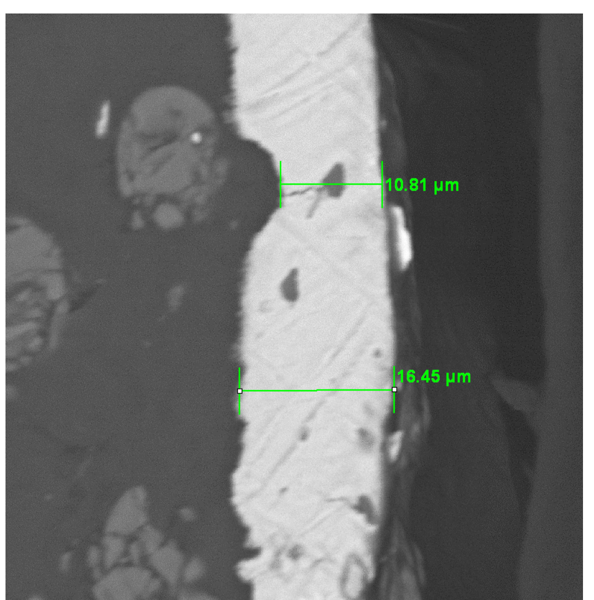



**Figure 5.5: Coupe d'un capot B1 métallisé vue au MEB. Face supérieure externe. Le polymère est sur la partie gauche pour laquelle les sections des fibres de silice sont visibles.**

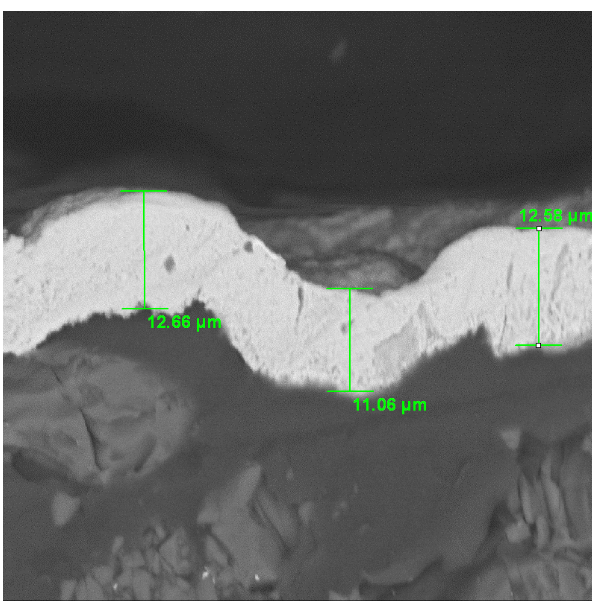



**Figure 5.6: Coupe d'un capot B1 métallisé vue au MEB. Face latérale externe. Le polymère correspond à la partie inférieure du cliché.**

Bien que le réacteur de laboratoire ne soit pas adapté à la métallisation de ce genre de substrat, il a été possible de déposer à sa surface une couche de cuivre globalement homogène. La vitesse de dépôt plus faible sur les parois latérales est compensée par un temps d'exposition double. Notons l'absence de démarcation, au milieu de l'épaisseur du dépôt sur la face latérale, qui aurait pu correspondre à la remise à l'air pour retourner la pièce. Afin d'éviter un effet d'interface indésirable, nous avons effectué un nouveau pré-traitement de la pièce en préalable au second dépôt afin d'éliminer toute trace éventuelle de pollution, en particulier par l'oxygène, qui pourrait contribuer à une difficulté d'adhérence de la seconde couche.

Compte tenu de la morphologie des pièces, dont les plus petites singularités sont de l'ordre du mm (trous notamment), l'homogénéité du dépôt est favorisée par la « haute » pression à laquelle il est réalisé. En effet, dans ces conditions le transport de la vapeur se fait en régime thermalisé ce qui limite la directionnalité du flux de cuivre. Ainsi, l'application d'un polarisation pour modifier la trajectoire des ions n'est pas nécessaire. L'ajout d'un porte échantillon mobile permettrait de gommer quasi intégralement les irrégularités d'épaisseur des films autour de la pièce à métalliser.

## V.1.3. Performances électriques des connecteurs

Dans la mesure où le réacteur de laboratoire n'est pas prévu pour des dépôts 3D, nous n'avons pas souhaité définir des conditions optimales vis à vis de la conformité. En revanche, plusieurs essais ont été menés afin d'estimer l'épaisseur de cuivre nécessaire pour satisfaire les sanctions électriques de commercialisation. Le courant magnétron a été fixé à 750 mA, la puissance RF à 100 W excepté pour un échantillon réalisé sans assistance RF. La pression a été fixée à 5 Pa, un échantillon a été réalisé à 2 Pa. Le temps de dépôt varie quant à lui de 60 à 180 minutes. Ces conditions sont présentées en Tableau 5-1. Préalablement aux dépôts, les supports en polymère ont par précaution été sablés puis traités suis plasma d'argon à 13 Pa et 100 $W_{RF}$.

Les mesures électriques sur connecteurs sont réalisées de manière similaire aux essais 4 pointes à la différence près que la tête 4 pointes est remplacée par deux « poignards » intégrant deux électrodes, l'une amenant le courant et l'autre servant à la mesure de tension. Ici, nous ne déterminons pas la résistivité, paramètre intrinsèque, mais deux résistances propres aux boîtiers (celle-ci dépendant de l'épaisseur déposée). La résistance linéaire $R_l$ est déterminée sur un capot avec un écartement de 6 cm entre les poignards. La mesure de résistance de contact $R_c$ est quant à elle réalisée sur boîtiers accouplés. Ce terme, désigné ainsi par abus de langage, correspond à la résistance mesurée avec les poignards positionnés à une distance de 5 mm de part et d'autre de la jonction des pièces.

| P (Pa) | $I_{Mag}$ (mA) | $P_{RF}$ (W) | Polar | Temps (min) |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 750 | 0 | $V_f$ | 2*120 |
| 5 | 750 | 100 | $V_f$ | 2*120 |
| 2 | 750 | 100 | $V_f$ | 2*120 |
| 5 | 750 | 100 | $V_f$ | 2*180 |
| 5 | 750 | 100 | $V_f$ | 2*60 |

**Tableau 5-1: Conditions d'élaboration des revêtements sur capots B1.**

La Figure 5.7 montre l'évolution des résistances linéaires (noir) et de contact (rouge) des connecteurs B1 ainsi que leurs valeurs sanction respectives.

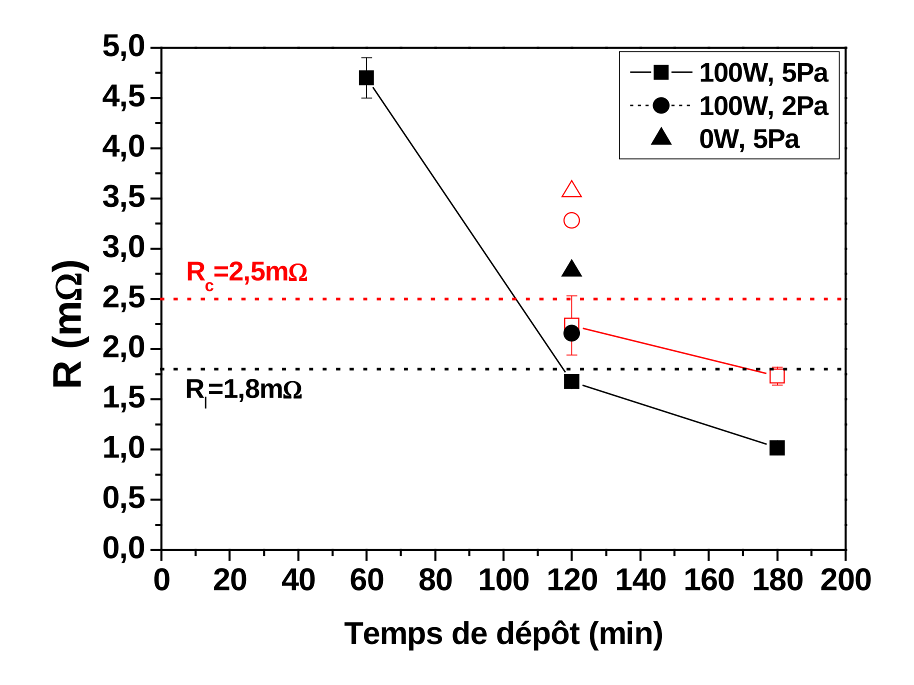



**Figure 5.7 : Résistance linéaire $R_l$ et résistance de contact $R_c$ de connecteurs B1.**

Tout d'abord, observons les résultats obtenus à 120 minutes de dépôt pour différents paramètres d'élaboration. Tout comme ce qui a été observé sur échantillons plans, il est constaté qu'en diminuant la pression ou la puissance RF, les propriétés électriques des films sont dégradées. Seul le film réalisé à 100 $W_{RF}$ et 5 Pa permet de valider les sanctions électriques pour ce temps de dépôt.

Ensuite, concentrons nous sur les essais réalisés à 100 $W_{RF}$ et 5 Pa pour différents temps. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt est de l'ordre de 10 $\mu m.h^{-1}$. A mesure que le temps de dépôt augmente, la résistance linéaire des boîtiers chute, passant de 4,7 mΩ à 1 mΩ pour des temps respectifs de 60 et 120 minutes. Contrairement à ce que nous attendions, l'évolution de $R_l$ avec le temps de dépôt n'est pas linéaire. Ceci peut s'interpréter par plusieurs phénomènes :

- une résistivité différente entre ces films, bien que cela soit peu probable compte tenu des conditions d'élaboration identiques ;
- une évolution de la structure cristalline en terme de taille des grains, et donc de conductivité électrique, au fur et à mesure de la croissance du film ;

Concernant la résistance de contact, notons tout d'abord que le point de mesure correspondant à la résistance de contact du boîtier élaboré en 60 minutes n'est pas représenté. La résistance très élevée correspondante implique une épaisseur de dépôt trop faible pour assurer le contact électrique entre connecteurs accouplés. Pour des temps de dépôt plus importants, il est observé une diminution de cette résistance avec le temps. Celle-ci passe de 2,2 mΩ à 1,7 mΩ pour des temps respectifs de 120 et 180 minutes.

Les sanctions électriques étant de $R_l < 1,8$ mΩ et $R_c < 2,5$ mΩ, il est nécessaire de déposer au moins 20 µm de cuivre pour valider les pièces. Toutefois, la métallisation dans un réacteur adapté devrait permettre en améliorant la conformité des films de réduire sensiblement l'épaisseur de la couche conductrice. De plus, une couche de finition est requise comme

protection. Celle-ci devant être conductrice, elle devrait également permettre de limiter la quantité de cuivre à déposer.

Consécutivement aux mesures électriques, nous avons réalisé un étuvage d'une heure à 200 °C ainsi que des essais d'adhérence sur chacun de ces connecteurs. L'étuvage est une étape mise en place pour la métallisation par voie humide. En effet lors de la métallisation par bain chimique, une partie des solvants peut rester emprisonnée dans la couche fonctionnelle. L'évaporation de ces solvants peut ensuite conduire au cloquage du dépôt. Cet étuvage permet ainsi d'éliminer les pièces défectueuses.

Aucun des connecteurs métallisés par IPVD n'a présenté de cloquage suite à l'étuvage. Ceci n'est pas surprenant sachant que les conditions d'élaboration choisies conduisent la température de surface à approcher les 200 °C. De plus, seul l'argon éventuellement inclus dans la couche pourrait en dégazant provoquer la formation de bulles.

Les tests menés sur chacun de ces connecteurs ont montré une parfaite adhérence de la couche de cuivre sur son substrat en PPS. Nous avions pris la précaution d'employer des substrats sablés.

## V.2. Couche de finition

Les boîtiers de connecteurs en PPS sont recouverts d'une couche de cuivre qui doit assurer principalement une conductivité électrique élevée des pièces. Pour valider l'utilisation de ces pièces, il est nécessaire d'avoir un revêtement protecteur de finition. L'élaboration de la couche de finition, peut se faire par voie sèche dans un réacteur IPVD-RF. Bien qu'il ait également été envisagé de pouvoir élaborer cette couche par voie chimique, l'évolution des techniques de revêtements vers une voie 'tout plasma' permettrait de limiter les contraintes environnementales liées à l'utilisation de solvants organiques ainsi que les manipulations des pièces. Il est donc nécessaire d'établir diverses solutions afin de proposer un revêtement de finition élaboré dans un réacteur plasma PVD/IPVD avec des coûts de production compétitifs. Ce revêtement protecteur doit satisfaire un cahier des charges précis. L'adhérence de la couche de finition avec la couche de cuivre doit tout d'abord être importante de manière à satisfaire le test de pelage ISO 9405. Les propriétés tribologiques, notamment de résistance à l'usure sont validées par une série de 500 accouplements / désaccouplements des connecteurs ainsi revêtus. Ensuite, la couche de finition doit présenter une faible résistivité et engendrer une résistance de contact faible afin de ne pas trop dégrader les performances électriques des connecteurs. Enfin, le matériau de finition se doit de résister à la corrosion (brouillard salin) et être chimiquement compatible (couple red-ox) avec les connecteurs en finition nickel équipant les flottes aéronautiques actuelles.

Plusieurs possibilités ont été envisagées pour élaborer la couche de finition :

- l'implantation d'azote à la surface du matériau par 'nitruration ionique' à l'aide d'un traitement par plasma d'azote de la surface du dépôt de cuivre. L'implantation superficielle d'atomes d'azote, a pour effet de protéger la couche contre la corrosion, parallèlement les propriétés mécaniques (dureté notamment) du revêtement sont considérablement augmentées sur une cinquantaine de nanomètres de profondeur. Toutefois, des réserves sont émises quant à la durée de vie de l'extrême surface.

- le revêtement d'une couche de nickel, matériau actuellement employé pour la couche de finition par voie humide. Le nickel étant magnétique, une réflexion sur le système de pulvérisation de la cible dans le réacteur doit être abordée. Sur un système magnétron conventionnel, une cible en nickel se doit d'être fine pour assurer le confinement des électrons à la surface de la cathode magnétron. Un tel système augmenterait significativement la fréquence de changement de cibles et par conséquent le coût de production.
- Le revêtement d'une couche de TiN présenterait l'avantage de pouvoir être déposé par procédé magnétron dans le même réacteur que la couche de cuivre. Ce matériau affiche des propriétés mécaniques et chimiques susceptibles de correspondre à nos besoins. En revanche, des essais doivent être menés afin de vérifier en quelles proportions seront inévitablement augmentées les résistances $R_l$ et $R_c$ des boîtiers ainsi revêtus. Les Figure 5.8 et Figure 5.9 montrent respectivement l'évolution des résistivités et duretés de couches de TiN élaborées par PVD magnétron par Tung-Sheng et al [77]. Ici sont comparés les résultats obtenus par décharge magnétron DC conventionnelle et DC pulsé. Cette dernière consiste à pulvériser la cible à l'aide de pulses de forte puissance où la vapeur sera directement générée sous forme ionique.

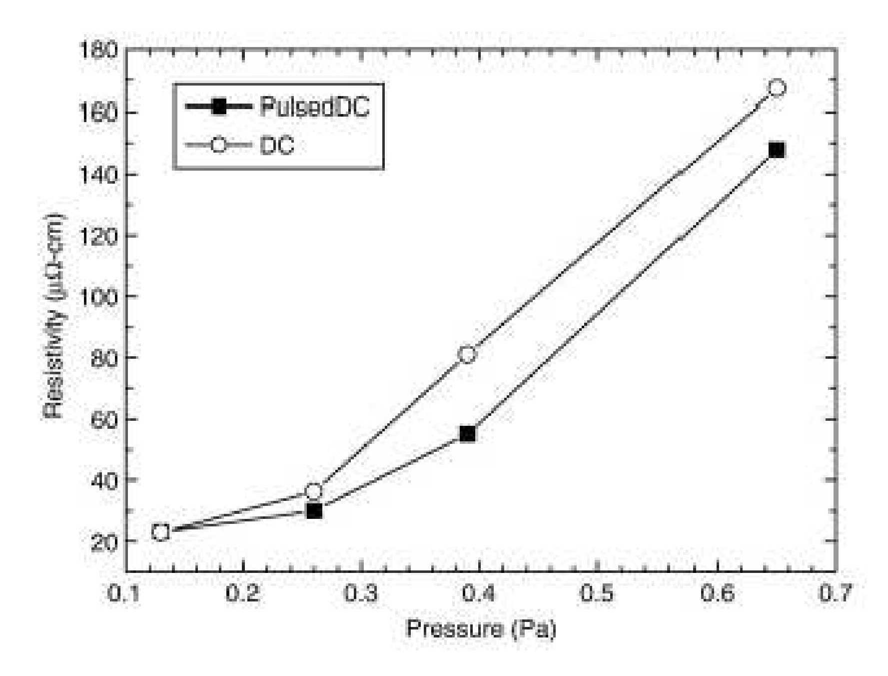



**Figure 5.8: Evolution de la résistivité de couches de TiN en fonction de la pression.**

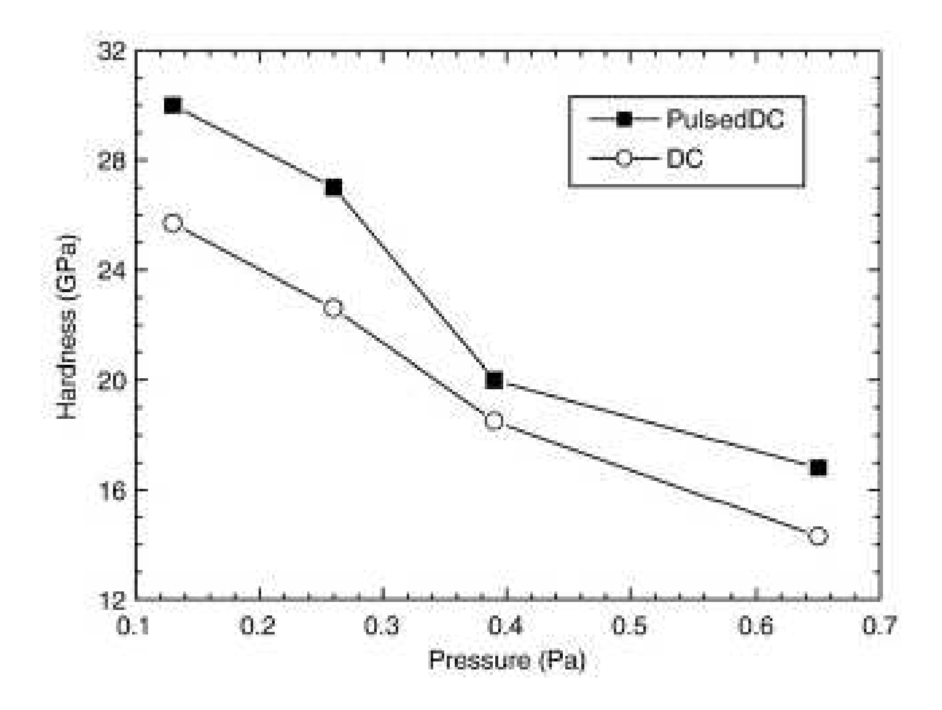



**Figure 5.9: Evolution de la dureté de couches de TiN en fonction de la pression.**

Il est encourageant de constater que ces deux paramètres évoluent de manière positive ; à l'augmentation de la dureté s'accompagne une diminution de la résistivité.

Nous nous sommes concentrés sur les films de Ni et TiN. Deux lots de huit échantillons plans comprenant un substrat PPS et une de couche $Cu_{IPVD}$ de 10 µm ont été réalisés dans le réacteur du LPGP. Ils ont ensuite été envoyés au C.R.I.T.T. Matériaux, Dépôts et Traitements de Surface de Charleville-Mézières, pour y déposer par PVD magnétron conventionnelle et réactive des couches de nickel et de nitrure de titane de 1 µm d'épaisseur. Il est envisagé à terme de déposer une couche de finition présentant une épaisseur d'une centaine de nanomètres.

Consécutivement au dépôt, un scotch (3M 2525) a été appliqué puis retiré de la surface des échantillons sans qu'aucun ne présente de signe de décollement. Le test de pelage a ensuite été effectué en utilisant une griffe présentant 1 mm d'écartement entre ses lames. La Figure 5.10 montre un échantillon de TiN et un de Ni après ce test. Tandis que le revêtement de Nickel est intègre, un début d'écaillage est décelable le long de deux rayures sur l'échantillon de TiN.

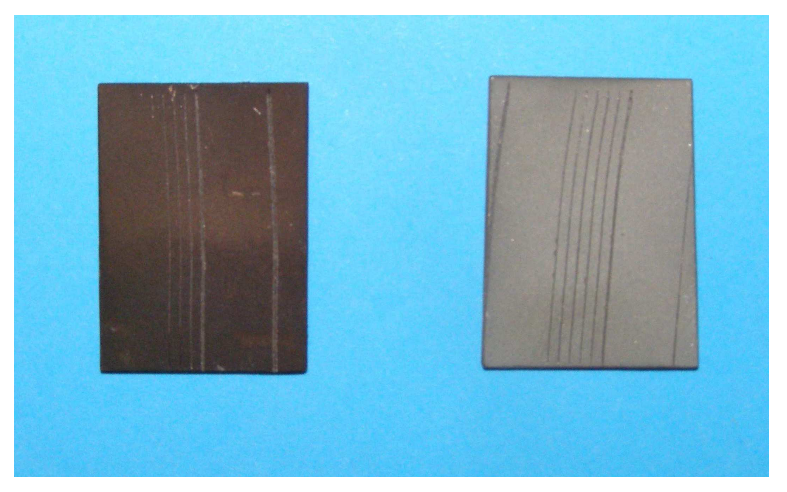


**Figure 5.10: Echantillons de TiN et de Ni après test iso 2409.**

Une plaquette de chaque type de revêtement est découpée à la micro-tronçonneuse (sans lubrifiant et lentement). Chaque échantillon est ensuite enrobé à froid (8h) puis poli avant d'être observé par Microscopie Electronique à Balayage pour obtenir les images des interfaces entre les différentes couches et le substrat. Ces clichés sont présentés sur les Figure 5.11 à Figure 5.14.

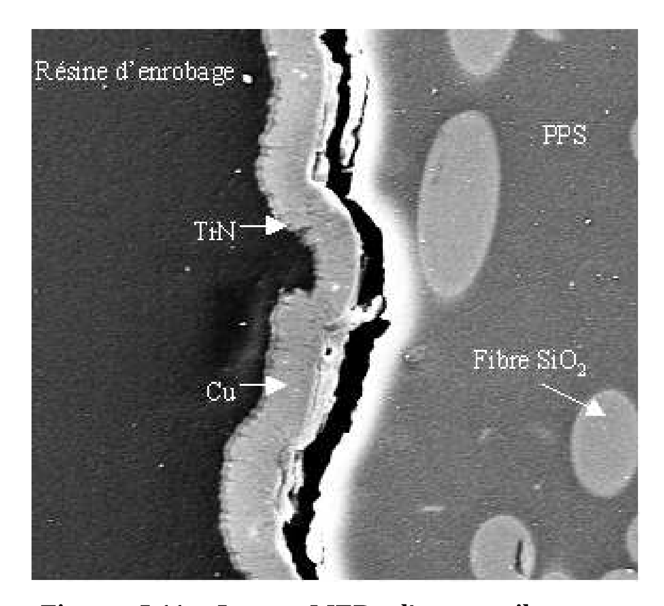



**Figure 5.11: Image MEB d'un empilement PPS/Cu/TiN. Grossissement *1000.**

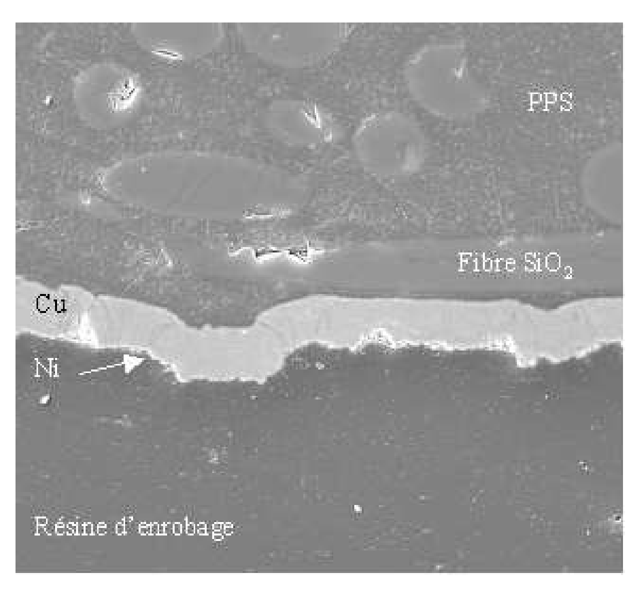



**Figure 5.12: Image MEB d'un empilement PPS/Cu/Ni. Grossissement *1000.**

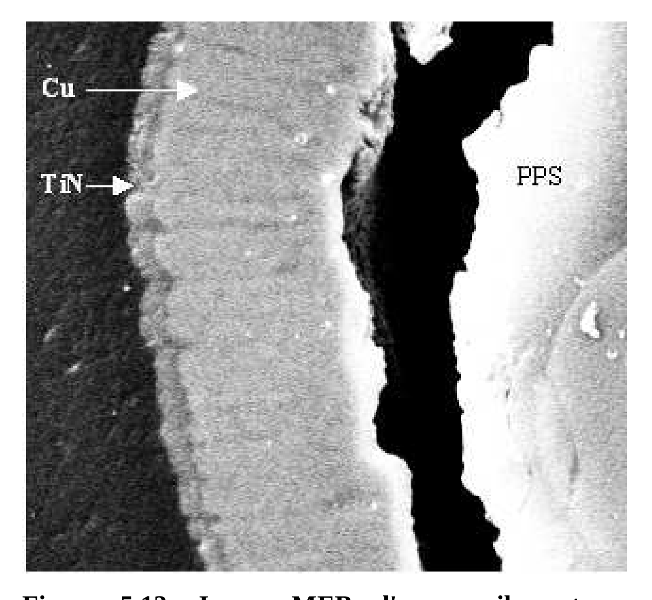



**Figure 5.13: Image MEB d'un empilement PPS/Cu/TiN. Grossissement *4000.**

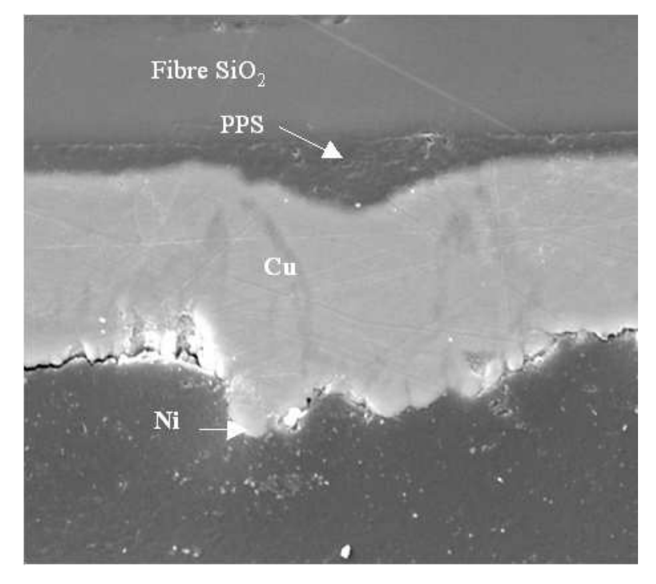



**Figure 5.14: Image MEB d'un empilement PPS/Cu/Ni. Grossissement *4000.**

La nature du matériau de finition modifie le contraste entre cette couche et celle de cuivre. Tandis que la démarcation entre cuivre et nitrure de titane est nette, la couche de nickel est quant à elle difficilement discernable.

Lors du durcissement de la résine d'enrobage, celle-ci se rétracte. Ce phénomène génère des contraintes qui conduisent à la dé-cohésion de l'empilement PPS/Cu/Finition/Résine. Les deux échantillons observés présentent en cela une différence. Pour l'échantillon comportant du TiN,

la rupture se caractérise par un décollement de la couche de cuivre vis à vis du PPS. Pour l'échantillon nickelé, la rupture se produit à l'interface Ni/Résine. L'adhérence du revêtement de finition (quelle que soit sa nature) semble par conséquent être bonne vis à vis de la couche de cuivre.

Suite à ces observations, nous avons mené une campagne de mesure de résistivité 4 pointes sur des échantillons comprenant des couches de finition en TiN, couches élaborées pour différents temps de dépôts et différentes températures de substrat.

Pour les mesures électriques, le courant délivré est fixé à 10 mA et la tension résultante est mesurée en µV. La Figure 5.15 montre l'influence de la couche de finition TiN sur les propriétés électriques des empilements PPS/Cu/TiN. Notons qu'ici, nous présentons une tension résultante et non une résistivité. En effet, étant donné que nous analysons un empilement de couche différente, parler de résistivité de l'empilement serait peu rigoureux.

La valeur affichée pour la couche de cuivre est une moyenne de celles de tous les échantillons du lot sachant que la dispersion est très faible. La valeur affichée pour l'empilement Cu+TiN est une moyenne de 3 mesures comportant également une faible dispersion, l'erreur de la mesure est estimée à 10%. Les essais sont regroupés par température d'élaboration du TiN, leurs temps de dépôts sont reportés au dessus des barres d'erreur.

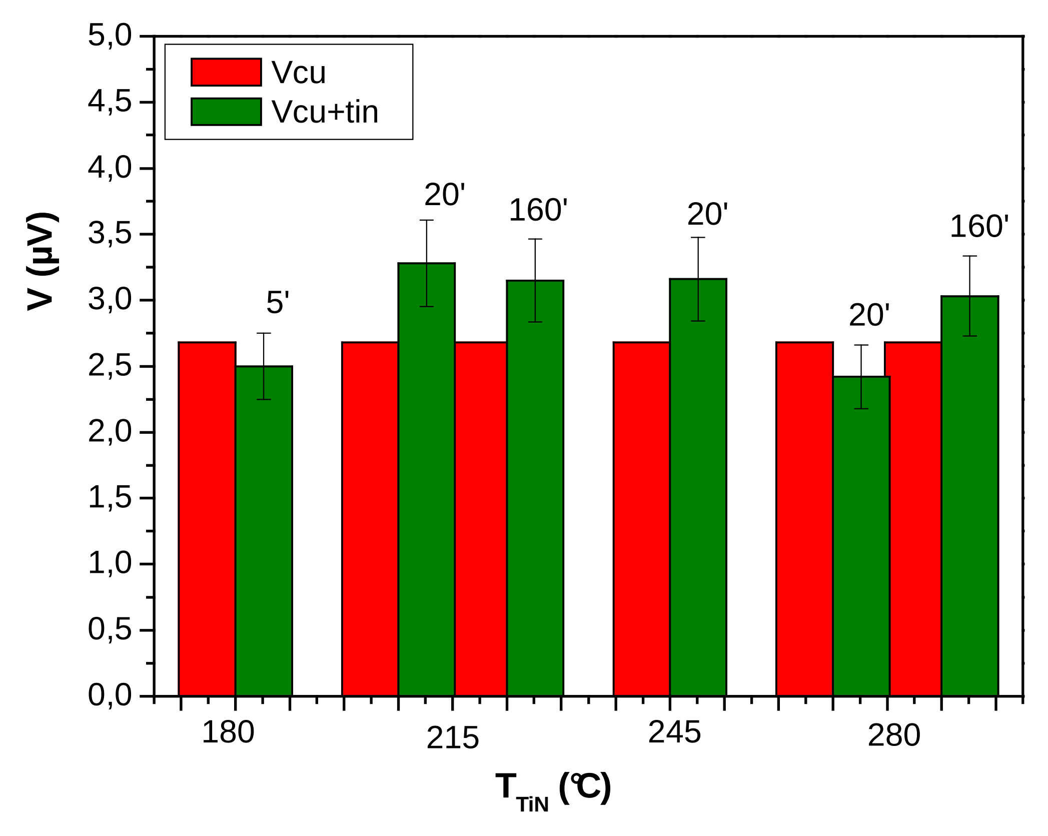



**Figure 5.15: Influence de la couche de finition TiN sur les propriétés électriques des empilements PPS/Cu/TiN.**

La couche de TiN modifie peu la résistance globale de l'empilement et ce même a forte épaisseur (#1µm à 160'). L'emploi de ce matériau semble adapté pour l'application d'un point de vue de l'adhérence et de la conduction électrique. Néanmoins, les essais menés jusqu'à présent n'étaient qu'exploratoire. Ils doivent être complétés par des tests de tenue à la corrosion ainsi que par la confection complète d'un connecteur (Cu+TiN). Cela permettra de valider ou non le TiN.

# V.3. Transfert industriel.

Les résultats présentés jusqu'ici montrent, d'un point de vue technique, la faisabilité de la métallisation des connecteurs en PPS par procédé IPVD. Néanmoins, il subsiste plusieurs inconnues dont certaines ont une influence directe sur le coût du procédé.

Il est nécessaire de pouvoir disposer d'un réacteur pilote muni d'un porte-échantillon planétaire. Ce réacteur, initialement prévu comme aboutissement du projet n'a pour l'instant pu voir le jour. Il est destiné à la production de pièces complètes et doit permettre, à terme, la définition d'une chaîne de production industrielle. Sa conception, outre sa capacité et le nombre de réacteurs magnétrons à installer, nécessite de résoudre une difficulté technique du procédé IPVD : la transposition des antennes RF à grandes dimensions. En effet, par souci d'homogénéité de la décharge, les boucles doivent couvrir la surface des cathodes. Or, les cathodes des magnétrons envisagés sont de forme rectangulaire et peuvent atteindre 1 m de longueur sur un réacteur de production. Certains fabricants ont confectionné des antennes rectangulaires ; cependant, leurs géométries ne permet pas le passage du plasma RF en mode inductif. Plusieurs possibilités sont envisagées pour résoudre ce point comme l'emploi de plusieurs boucles circulaires juxtaposées pour chaque cathode ou la modification de la géométrie des antennes. Dans l'optique de lever ces interrogations, il a été choisi de réaliser des essais dans un réacteur PVD de démonstration d'Alliance Concept, modifié pour accueillir le système d'ionisation.

Nous présenterons tout d'abord le projet de réacteur de location d'Alliance Concept ainsi que les expériences prévues sur cette machine. Nous exposerons ensuite le cahier des charges établi pour le réacteur pilote ainsi que la proposition du manufacturier la mieux adaptée aux besoins de la société Radiall. Enfin, en nous appuyant sur une estimation des coûts de production du procédé IPVD, nous discuterons de la viabilité économique de la transposition industrielle.

## V.3.1. Prototype de test de la configuration des boucles

Comme nous venons de l'exposer, les études menées sur le réacteur du LPGP ne sont pas suffisantes pour définir le réacteur pilote. Compte tenu du coût d'une telle machine, il est important le limiter les erreurs de conception. A la suite de discussions avec plusieurs fabricants de réacteurs, et face aux interrogations subsistantes concernant les sources RF et la préhension des pièces, il a été décidé de mener des essais sur un réacteur de démonstration loué par alliance concept. Or, avec la crise de 2008, les crédits prévus pour cette étude n'ont pas été débloqués. Ainsi, je ne présente ici que le projet de transfert industriel qui n'a pu être mené à bien.

### *V.3.1.a. Le réacteur de démonstration Alliance concept.*

Le réacteur dont nous parlons est un modèle de type AC450 muni d'une cathode magnétron rectangulaire et d'un porte échantillon mobile à simple rotation. Il est présenté en Figure 5.16 et Figure 5.17. L'avantage de ce système est d'une part qu'il existait et que, par conséquent, il pouvait être très rapidement mis à disposition mais également qu'il permettait de tester un élément complet à taille industrielle de la future machine pilote. En effet en modifiant l'équipement de façon à ce qu'il puisse être équipé d'une boucle RF, nous avions accès à une

configuration industrielle permettant de traiter une ou plusieurs pièces avec un mouvement de rotation. Le réacteur initial ainsi que les modifications à y apporter sont présentées ci-après.

En terme de configuration, le bâti initial est équipé des éléments suivants :

- Une enceinte à vide à porte frontale réalisée en acier inoxydable. Les parois internes de la chambre sont protégées par des écrans également réalisés en acier inoxydable.
- Une cathode magnétron 381 x 127 mm de cible utile. Cette cathode est montée sur la porte du système.
- Une alimentation magnétron Advanced Energy Pinnacle + 5kW DC pulsé permettant également de travailler en DC.
- Un cache cathode est également prévu pour les étapes de pré-pulvérisation.
- Un porte-substrat tournant polarisable RF.
- Une ligne de puissance RF HUTTINGER comprenant un générateur PFG 600RF accompagné d'une boîte d'accord PFM 1500 A assurant la polarisation du porte-échantillon.
- La ligne de pompage se compose d'une pompe primaire à palettes accompagnée d'une pompe secondaire turbomoléculaire VARIAN 551 Navigator. La pompe secondaire est surmontée d'une vanne secondaire à trois positions permettant le laminage du flux de pompage en phase de fonctionnement du réacteur.
- Une ligne de gaz argon gérée par MFC BROOKS 5850S 100 sccm.
- Une mesure de pression en fonctionnement par jauge Baratron et une mesure de vide assurée par une jauge combinée Pirani-Bayard Alpert.
- Les phases de pompages sont gérées automatiquement par le contrôleur tactile AC1000.
- Le pilotage du reste de l'équipement est quant à lui manuel (alimentation de puissance, débit gaz…).
- Une panoplie de servitudes nécessaires au fonctionnement du bâti.



**Figure 5.16: Intérieur du réacteur de démonstration.**



**Figure 5.17: Cathode magnétron du réacteur de démonstration.**

Afin d'adapter le système actuel avec le procédé IPVD, les modifications suivantes doivent être apportées à l'enceinte :

- Installer deux hublots pour un accès visuel direct sur la cathode et la ou les boucles afin de pouvoir réaliser des mesures optiques.
- Conditionner le système pour son utilisation (celui-ci ayant servi pour des dépôts de nature différente).
- Usiner des orifices sur la porte pour y installer les boucles RF. 3 passages sont nécessaires pour travailler soit dans une configuration à une boucle de grand diamètre centrée, soit avec deux boucles de diamètres inférieurs et positionnées le long de la cathode.
- La ligne de puissance HUTTINGER 600W (PFG 600 RF + PFM 1500 A) installée actuellement pour la polarisation du porte-substrat sera déplacée pour alimenter une des deux boucles.

La seconde ligne de puissance restant à acquérir devra être composée des éléments suivants :

- Un générateur HUTTINGER QINTO 2013 2kW.
- Une boîte d'accord HUTTINGER PFM 3000 A.
- Un oscillateur HUTTINGER MOP destiné à éviter les interactions entre les deux boucles.
- Les câbles de liaison.
- L'installation de deux lignes d'eau supplémentaires.

La puissance de ce second générateur a été déterminée, pour la configuration à une boucle, de sorte à pouvoir disposer d'un rapport de puissance $P_{RF}$ / $P_{Mag}$ comparable au réacteur de laboratoire lorsque le magnétron fonctionne à pleine puissance. Toutefois, dans la configuration à deux boucles, le système d'alimentation est asymétrique. Il faudra donc veiller à ne pas dépasser une puissance de 600W sur la boucle alimentée avec ce générateur. La location de ce réacteur était prévue pour une durée de 3 mois.

### *V.3.1.b. Programme prévisionnel des expériences à mener sur la machine de location d'Alliance Concept.*

Comme nous l'avons mentionné précédemment, ce réacteur servira d'installation d'essai (pilote) quant à la configuration la plus judicieuse des boucles d'ionisation ainsi que de la préhension et la disposition des pièces à traiter. Cette étape donnera des indications précieuses sur les possibilités industrielles du procédé étudié au LPGP. Un programme d'expérience à mener sur ce dispositif a été défini afin de lever les doutes sur quelques points précis. Pour chaque essai 5 pièces réelles (capots ou boîtiers B1) seront traitées avec un suivi en température par pastilles thermosensibles. L'étude menée s'articulera en trois étapes successives. Chaque étape devra être validée avant le déclenchement de la suivante. La durée de chaque étape est délicate à estimer car directement liée aux moyens mis en oeuvre (moyens humains et durée et coût de location de la machine).

Trois phases distinctes ont été définies :

**Phase 1 : Contrôle du fonctionnement des boucles RF.** Plusieurs objectifs sont relatifs à cette étape. Dans un premier temps, les essais seront menés avec 1 boucle par analogie au réacteur du LPGP. Ils devront d'une part permettre, en faisant varier puissance RF et pression, de retrouver des conditions de fonctionnement permettant l'obtention de films adhérents et de faible résistivité. De plus, la possibilité de travailler avec des puissances supérieures à celles du réacteur de laboratoire induira très certainement un échauffement plus important des pièces, ce dernier devra être contrôlé. Dans un second temps, nous mènerons l'étude du couplage de 2 boucles à la cathode rectangulaire. Cette configuration à plusieurs boucles, envisagée pour le prototype industriel, devrait permettre d'améliorer l'homogénéité de la décharge additionnelle compte-tenu des dimensions des cathodes magnétrons envisagées. En revanche, l'emploi de 2 sources RF par cathode magnétron augmenterait significativement le coût du réacteur pilote, ce type de source étant relativement onéreux.

**Phase 2 : Optimisation de l'homogénéité et de la qualité des dépôts.** La méthodologie développée pour la mise au point du procédé sur le réacteur de laboratoire sera employée pour 'caler' les paramètres de fonctionnement pour chaque étape du procédé (pré-traitement des substrats, paramètres de fonctionnement des décharges magnétron et RF). Lors de cette étape, nous ferons varier notamment la puissance RF, la pression et le positionnement des pièces afin d'optimiser l'homogénéité et la qualité des couches. Le critère d'homogénéité sera la résistivité et l'épaisseur des couches. Des mesures des résistances linéaires $R_l$ et de contact $R_c$ sur les connecteurs devront aussi être envisagées.

Pour les phases 1 et 2 le temps de dépôt sera généralement fixé à 30 minutes. Ce temps ne sera pas suffisant pour obtenir l'épaisseur souhaitée industriellement mais suffira aux tests de résistivité. Pour les tests d'adhérence, nous mènerons une série d'essais en fin de phase 2 à temps plus élevé afin de vérifier l'adhérence pour les épaisseurs de cuivre souhaitées.

**Phase 3 : Estimation des cadences de production.** En fixant des paramètres de fonctionnement acceptables, nous réaliserons des essais systématiques nous permettant de déterminer les cadences de production grâce au réacteur d'Alliance Concept. Les essais seront menés afin de satisfaire au cahier des charges de la couche conductrice. Cette étude permettrait d'améliorer la connaissance des cadences envisageables en production.

### V.3.2. Définition du réacteur pilote.

Tout au long de ce projet, de nombreuses discussions ont été menées avec pour objectif la définition d'un réacteur prototype industriel. Nous avons vu précédemment le besoin de recourir à une machine de location notamment pour valider les sources RF. Toutefois, un consensus s'est établi concernant la majorité des éléments devant être présents sur ce prototype. Un cahier des charges a été ainsi établi.

Afin de favoriser la vitesse de dépôt, 4 magnétrons sont requis. Les magnétrons devront fonctionner simultanément, 4 alimentations DC sont donc nécessaires. La disposition ainsi que la taille des magnétrons n'est pas encore établie, ceci dépendra des contraintes imposées par le type de rotation planétaire. Les magnétrons pourront être rectangulaires ou circulaires. Comme les magnétrons, les quatre boucles fonctionneront simultanément, il est donc nécessaire d'éviter les interférences entre les boucles. Chaque boucle devra disposer de son générateur RF et de sa boite

d'accord. L'accès à l'intérieur de l'enceinte devra être facilité pour permettre une maintenance aisée du prototype. Plusieurs modes d'ouverture peuvent être étudiés, selon la complexité du porte-substrat. Un soin particulier sera apporté au porte-substrat qui devra permettre de métalliser des pièces complexes en 3D. Il devra pouvoir supporter un minimum de pièces permettant de tester l'homogénéité des dépôts en fonction de la position de celles-ci par rapport aux extrémités des cathodes et à la position des boucles RF. Il sera polarisable soit en RF soit en continu. Un vide limite de $1.10^{-4}$ Pa doit pouvoir être atteint rapidement.

Plusieurs fabricants de réacteurs français et internationaux ont été sollicités pour la conception du prototype. La solution proposée par la société Alliance Concept a été retenue, pour des raisons techniques, de proximité et d'infrastructures. Cette offre dont nous présentons ci-après les points principaux est reportée intégralement en annexe.

L'équipement de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron proposé sera une adaptation du modèle DECORA 900. Le système sera équipé des éléments suivants:

- **Une enceinte à vide** réalisée en acier inox austénitique 304L. Le socle de base (posé sur le châssis) supporte une chambre demi-cylindrique à porte frontale équipée de deux hublots obturables DN 40, pour visualiser l'intérieur de la chambre. Elle présente une hauteur utile de 660 mm pour un diamètre de 900 mm. (à confirmer lors de l'étude).
- **Quatre cathodes magnétron rectangulaires.** Les cathodes magnétron DC avec des dimensions de cible utile 381x127 mm, refroidies à l'eau sont installées en face à face. Deux des cathodes sont montées en internes et la seconde paire est installée en passe-paroi comme illustré par la Figure 5.18. Les gaz seront injectés à proximité immédiate de la cible par le biais d'anneaux injecteurs de gaz.
- **Quatre alimentations de puissance.** Les cathodes seront polarisées grâce à un ensemble de quatre alimentations HUTTINGER PFG 3000 DC. Cette alimentation de 3kW permet de travailler avec une densité de puissance maximale de 3 W/cm². Il est possible en option d'acquérir diverses alimentations permettant d'atteindre des densités de puissance supérieures.

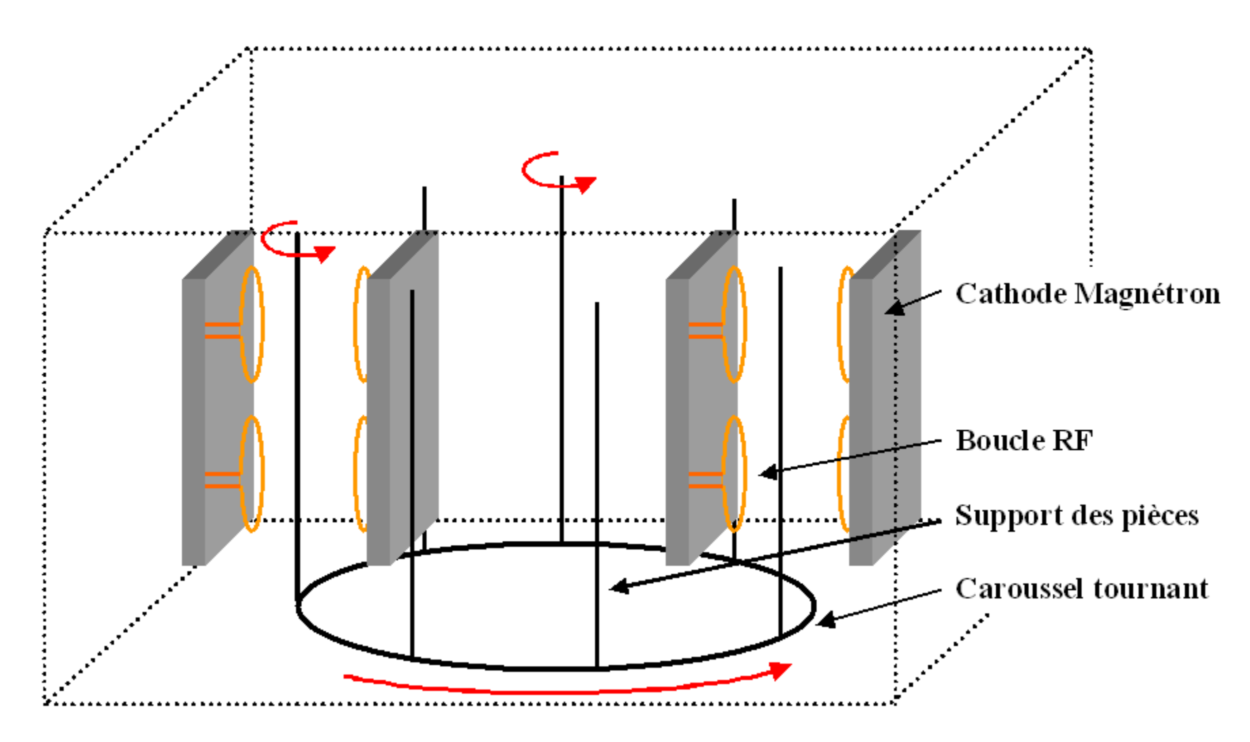



**Figure 5.18: Disposition des sources dans le réacteur.**

- **Huit boucles RF.** Afin de travailler en IPVD, chaque magnétron sera surmonté de deux boucles polarisées RF. Ces boucles seront refroidies par circulation d'eau. La conception de la boucle sera donnée suite aux études menées sur le réacteur de location avec la possibilité de réduire à quatre le nombre de boucles nécessaires.
- **Huit alimentations de puissance des boucles RF.** Chacune des boucles sera polarisée par une ligne de puissance pouvant délivrer 300 W pour une fréquence de 13,56 MHz. Le générateur RF HUTTINGER PFG 300RF est raccordé à un adaptateur d'impédance PFM 1500 A qui sera fixé au plus proche de la zone active. Etant donné que nous allons travailler avec quatre cathodes DC et huit boucles RF, il est nécessaire de prévoir deux déphaseurs RF.
- **Une ligne de pompage** permettant le pompage de la chambre afin d'obtenir un vide secondaire de qualité. Elle se compose des éléments suivants :
    - Une pompe primaire à palettes ADIXEN bi-étagée de modèle 2063 SD assurant un débit nominal: 63 m3/h.
    - Une pompe roots ADIXEN de modèle RSV 301B permettant d'optimiser les performances de descente en vide primaire.
    - Une pompe secondaire cryogénique CTI de modèle On Board 10 en DN320 ISO-K avec programmation intégrée assurant une pression limite: $8.10^{-10}$ mbar avec une vitesse de pompage $N_2$: 3000 l/s.
- **Un carrousel support pièce motorisé**. Le carrousel sera au potentiel flottant. Le porte-substrat se compose de deux couronnes reliées par un jeu de colonnes. Des orifices seront réalisés sur chacune des couronnes permettant la fixation des supports échantillons. Les supports échantillons ne font pas partie de la fourniture.

Ce réacteur a été défini préalablement aux études qui doivent être menées sur le réacteur de location. Il n'est pas impossible que des modifications soient alors suggérées notamment quant au

nombre de boucles, de générateurs et de puissances associées. Le coût des lignes RF serait alors potentiellement réduit de moitié.

### V.3.3. Estimation du coût des pièces.

Dans l'optique de réaliser le transfert industriel du procédé IPVD pour la réalisation des connecteurs Radiall, une étude technico-économique a été menée afin d'estimer le coût unitaire de la métallisation des pièces sans couche de finition. Initialement, les paramètres suivants ont été pris en compte pour le calcul, les variables d'entrée sont surlignées :

- La capacité du réacteur (4 cathodes) , **20, 50 ou 100 pièces**.
- L'épaisseur de cuivre, **20 ou 25 µm.**
- La vitesse de dépôt, **5 ou 10 µm/h.**
- Le nombre d'heure de fonctionnement par an (2*8 h/j).
- Le nombre de cibles par réacteur et par an.
- Le nombre de pièces par an : 1 000 000.
- Le coût unitaire des réacteurs, **350 000, 500 000 ou 600 000 euros** selon la capacité.
- Le coût unitaire des cibles de 15*40 cm : 350 euros HT.
- La recette du recyclage des cibles (50% de la masse de la cible neuve).
- Le coût annuel de la maintenance des réacteurs ( temps d'arrêt, récupération du cuivre en parois…) : 10% du prix machine.
- La main d'œuvre et les consommables (eau, gaz): non pris en compte.
- L'amortissement des réacteurs se fait sur 5 ans.

Les coûts estimés pour une vitesse de dépôt de 5 µm/h sont bien supérieurs à ceux obtenus par voie humide, ils ne seront pas présentés. En Figure 5.19, nous avons représenté l'évolution des coûts du parc de réacteurs et de la consommation annuelle de cuivre en fonction de la capacité des réacteurs choisis. La Figure 5.20 montre quant à elle l'évolution du nombre de réacteurs nécessaires ainsi que le coût unitaire de la métallisation au cuivre par procédé IPVD.

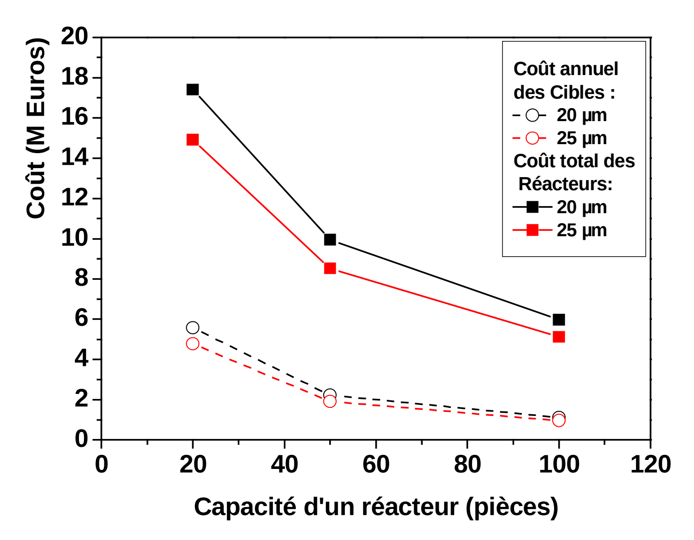



Figure 5.19: Coût unitaire des réacteurs et des cibles en fonction de la capacité de chargement.

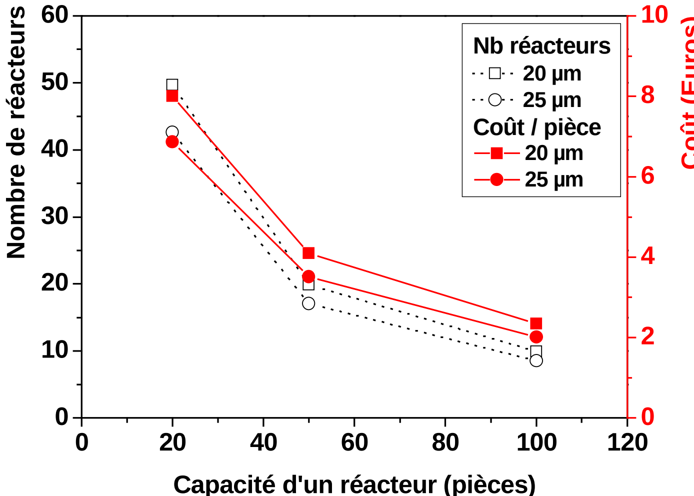



Figure 5.20: Nombre de réacteur nécessaire et coût unitaire de la métallisation des connecteurs.

Avec une vitesse de dépôt de 10 µm/h, le moindre coût de métallisation, deux euros, est obtenu pour une capacité de réacteur de 100 pièces et une épaisseur de cuivre de 20 µm. Ces conditions imposent de disposer de 9 réacteurs produisant chacun 117 000 pièces par année pour des cycles de 3 heures. Le coût d'amortissement sur 5 ans de l'investissement machine est d'environ 1 023 000 euros tandis que le coût annuel des cibles (hors recyclage) avoisine le million d'euros.

Le Tableau 5-2 affiche un comparatif entre le coût estimé en dollars (devise de référence pour la production des pièces) de métallisation par IPVD et le coût actuel (dépôt de nature confidentielle) par voie humide sur un site de production à l'étranger. Ce coût comprend l'amortissement des machines sur 5 ans (1M de pièces/an), le coût opérateur (0,44 $ ) et la maintenance (10% du prix machine).

| | Dépôt de Cu par IPVD | Dépôt d'Ag par voie humide |
|---|---|---|
| **Coût unitaire** | **1,8 et 4,2 $** | **X $** |

**Tableau 5-2: Coût unitaire du dépôt de la couche conductrice par voie plasma et humide.**

Les estimations laissent espérer une possible compétitivité de la voie plasma en remplacement de la voie humide actuelles, néanmoins trop d'incertitudes techniques subsistent actuellement pour s'en assurer. A noter toutefois que le coût des pièces métallisées par voie humide correspond à une production sur l'usine située à l'étranger où la devise de production est la même que celle du client, le dollar. De plus, le coût main d'œuvre ainsi que du traitement des effluents (normes environnementales peu contraignantes) y est plus abordable qu'en France.

## V.4. Discussion sur la transposition industrielle du procédé.

Le projet DEPOPLASMA a été initié dans l'optique de répondre à la volonté de la société Radiall de changer de procédé de métallisation des connecteurs qu'elle produit. Le procédé alternatif est notamment destiné à limiter, voire supprimer, les rejets nocifs actuels ainsi que de

diminuer significativement le nombre de rebuts en bout de chaîne de production. Les objectifs fixés initialement devaient permettre de déposer une couche de cuivre conductrice et adhérente sur des connecteurs complets dans un réacteur prototype. Les études menées dans ce cadre ont permis de suggérer un nouveau produit répondant aux mêmes exigences. Les différents empilements de couches sont illustrés en Figure 5.21.

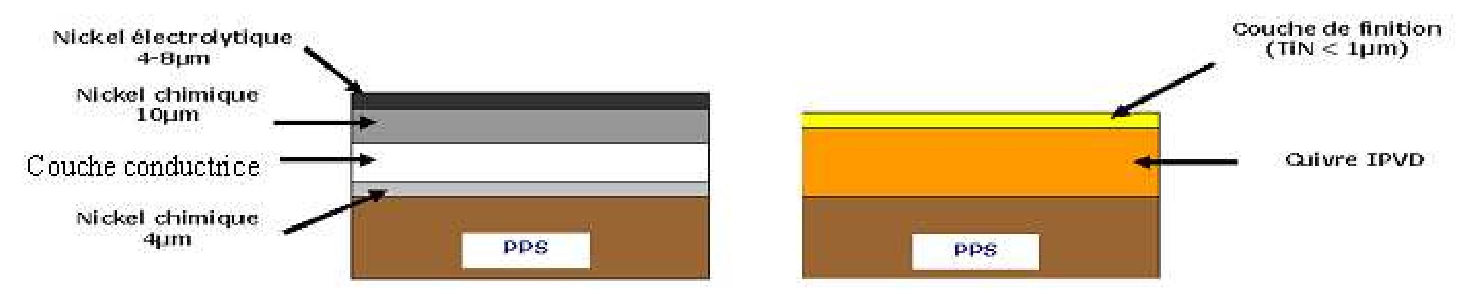



**Figure 5.21: Revêtements de connecteurs déposés par voie humide et plasma.**

La voie chimique requiert de nombreuses étapes avant l'obtention du produit fini. Un sablage des pièces est tout d'abord effectué. Cette étape agressive est la source du plus grand nombre de défauts sur les supports en polymère. Une nucléation de surface au ruthénium est alors réalisée avant de déposer une couche d'adaptation en Nickel permettant l'accroche de la couche conductrice. Des couches de nickel sont alors ajoutées en surface afin d'assurer les fonctions de protection de l'ensemble du revêtement (chimique, mécanique…).

Le protocole mis en place pour la voie plasma permet de limiter le nombre de phases nécessaires à l'adhésion de la couche conductrice. Ainsi l'étape de sablage est supprimée et un plasma d'azote suffit à préparer la surface du polymère. La couche de cuivre est alors déposée par IPVD. Des essais de prospection sur le revêtement de finition suggèrent la possibilité d'utiliser du Nickel ou du Nitrure de Titane. Le Nickel permettrait de conserver le matériau de finition actuel, toutefois, du fait du magnétisme de cet élément, son dépôt par voie plasma nécessiterait très probablement des maintenances fréquentes sur les réacteurs. Le TiN serait quant à lui plus facile à déposer, en revanche, ce matériau doit être qualifié quant à ses performances protectrices et électriques ainsi que sa compatibilité avec le Nickel.

Compte tenu du défaut d'un des partenaires du consortium, les expériences de dépôt 3D n'ont pu être menées comme elles le devaient. Le réacteur du LPGP a toutefois été utilisé pour métalliser des connecteurs EPX-B1. Les mesures électriques effectuées sur ces pièces montrent la nécessité de déposer 20 µm de cuivre afin de valider les sanctions électriques imposées ($R_l < 1{,}8$ mΩ). Avec une telle épaisseur de cuivre, la résistance linéaire affichée est de 1,2 mΩ tandis qu'elle s'élève à 1,1 mΩ pour un connecteur chimique (toutes couches comprises).

Les éléments recueillis au cours de ce projet montrent que le procédé IPVD est, d'un point de vue technique, potentiellement adapté au dépôt de cuivre sur PPS. Il subsiste néanmoins des incertitudes quand une industrialisation d'un tel procédé. Dans un premier temps, des études doivent être menées dans un réacteur adapté au dépôt 3D afin de valider la configuration des sources RF. Le réacteur pilote défini avec Alliance Concept pourra alors être modifié puis validé. Il permettra, après avoir trouvé des conditions de fonctionnement acceptables de déterminer les cadences de production.

En raison du manque d'éléments concernant le procédé industriel, une incertitude subsiste sur le coût unitaire des pièces. De plus, les éléments recueillis auprès des industriels (prototype) et le

CRT montre un coût de machine supérieur à celui prévu au démarrage du projet. Le coût des pièces par voie plasma est incertain mais a de gros risques d'être plus élevé que celui par voie humide. Pour RADIALL, le procédé plasma représente un lourd investissement par rapport à la voie humide. La voie plasma n'est donc actuellement pas économiquement viable par rapport à la voie humide existante, notamment dans la période de crise où l'investissement devait se faire.

Ces raisons ont amené Radiall à considérer le constat d'échec concernant le projet DEPOPLASMA lors de l'audition finale de l'organisme de financement OSEO-ANVAR. Les essais menés au cours de ce projet ainsi que les résultats obtenus ont cependant fait l'objet du dépôt d'une enveloppe Soleau avec la perspective d'emploi ultérieur de la technologie IPVD.

# CONCLUSION GENERALE

Le projet DEPOPLASMA, cadre de cette étude, a été motivé par la volonté de la société Radiall de développer, pour la métallisation de boîtiers de connecteurs en polymère, un procédé de dépôt alternatif aux bains chimiques/électrolytiques afin de pouvoir améliorer la qualité des pièces, anticiper les nouvelles normes environnementales et si possible, réduire les coûts de production. Plusieurs aspects techniques ont dû être abordés pour répondre aux objectifs fixés initialement ce qui nous a conduit sur certains points à mener des études à caractère plus fondamental.

Le cahier des charges ainsi que le planning établis au début du projet prévoyaient tout d'abord une phase visant à définir un prétraitement ainsi qu'une couche d'accroche afin de satisfaire le test d'adhérence normalisé ISO 2409. Suite à cela, une seconde étape concernait la couche conductrice en cuivre en laissant la possibilité de la déposer soit par plasma IPVD, soit par bain électrolytique (voie mixte). Durant cette étape, l'étude devait conduire à s'assurer d'un bon contrôle de la résistivité des films ainsi que de leur conformité sur des échantillons 3D types. Enfin, une dernière phase, en concertation avec des fabricants de réacteurs était destinée à concevoir un prototype industriel pour la production de pièces réelles.

Pour favoriser l'adhérence des couches de cuivre sur les substrats en PPS, il a été choisi de réaliser un prétraitement du polymère dans le réacteur IPVD en ne faisant fonctionner que la boucle RF (plasma ICP). Parmi les gaz employés, l'argon choisi initialement, a montré des limites quant à son efficacité. En effet, lorsque le film déposé à la suite de ce traitement présente une épaisseur supérieure à 2 µm, un décollement de la couche apparaît. Ceci peut être totalement évité en réalisant un sablage préalable des substrats qui, en augmentant la rugosité de surface, favorise l'accroche mécanique. Néanmoins, le sablage des pièces peut les endommager, aussi, il est souhaitable de supprimer cette étape présente pour la métallisation par bain chimique. En réalisant un plasma ICP d'azote pur, il a été possible de déposer des couches de cuivre parfaitement adhérentes et présentant des épaisseurs allant jusqu'à 50 µm. L'analyse par XPS de quelques échantillons de PPS traités avec les deux gaz ont permis de mettre en évidence une différence majeure. Lors de l'exposition des substrats au plasma ICP, une fine couche de cuivre se dépose sur ceux-ci en raison de la pulvérisation de la boucle. Il s'avère qu'en employant l'argon, cette fine couche présente une phase d'oxyde de cuivre, visiblement néfaste pour l'adhérence, ce qui n'est pas le cas avec l'azote.

Dans la mesure où nous avons été capable de satisfaire les tests d'adhérence sans devoir déposer de couche d'accroche, il a été décidé de s'orienter vers une voie « tout plasma » où le revêtement de cuivre assurerait les fonctions d'adhérence et de conduction électrique. Les expériences menées montrent qu'il est possible de contrôler la résistivité du film métallique en ne faisant varier que la puissance RF injectée dans le plasma additionnel. Pour interpréter cela, nous avons d'une part effectué des mesures de température de surface des échantillons et d'autre part analysé leur structure cristalline par DRX. Les résultats obtenus montrent que la température de surface varie linéairement avec la puissance RF et que la taille des cristallites de cuivre semble dépendre fortement de la température de surface. Lorsque l'on représente la résistivité des couches en fonction de la taille des grains orientés suivant la direction cristallographique (111) (orientation prépondérante des cristaux), on observe une décroissance logarithmique de la résistivité avec la taille de ces cristallites. Bien que d'autres phénomènes puissent intervenir, il semble que ce paramètre joue un rôle majeur dans la conductivité électrique des films.

Avec un tel procédé, il est aisément possible d'obtenir des couches, poly-cristallines, dont la résistivité approche celle du cuivre massif sans pour autant porter les substrats de PPS au delà de

leur limite de tenue en température. La qualité des revêtements de cuivre déposés par plasma, du point de vue de leur conductivité électrique, est comparable à celle des couches déposées par bain chimique. De ce fait, comme l'ont montré les essais de métallisation de connecteurs complets, une épaisseur de l'ordre de 30 µm est nécessaire pour satisfaire les sanctions de résistances linéaire et de contact fixées dans le cahier des charges, ce qui ne permet pas de réduction substantielle de consommation de matière première.

Bien que les résultats obtenus, du point de vue de l'adhérence des couches de cuivre sur les substrats en PPS mais également de leurs performances électriques, montrent la réussite technique de ce projet, une enveloppe Soleau ayant été déposée pour « protéger » les travaux menés, certaines incertitudes subsistent quant à la transposition à l'échelle industrielle du procédé IPVD. La location d'une machine d'essai auprès d'un fabricant de réacteur et les modifications à y apporter devaient permettre de lever ces doutes. Toutefois les circonstances économiques de l'époque (annonce de la crise économique), ont poussé la société Radiall, restée prudente, à mettre fin au projet. Aussi, certains points restent toujours à éclaircir. Tout d'abord, il est important de mener une étude visant à définir la meilleure préhension des pièces et la définition du mouvement du porte échantillon afin de conserver une certaine homogénéité (conformité, résistivité) pour un même lot de connecteurs. De plus, la configuration des boucles RF reste à établir. En effet, dans la mesure où les cathodes magnétrons envisagées pour le prototype sont de géométrie rectangulaire avec une longueur de 40 cm, le bon fonctionnement du procédé IPVD implique un développement du plasma RF tout le long des cathodes magnétron. Si plusieurs boucles devaient être montées le long de chaque cathode, cela multiplierait le nombre de générateurs RF et matériel associé, ce qui ferait exploser le coût du réacteur, des problèmes d'interférences entre antennes pourraient également voir le jour. Les boucles de géométrie rectangulaire ne permettant pas le couplage inductif du plasma RF, aussi nous avons suggéré une nouvelle géométrie afin de pouvoir établir un plasma ICP sur une grande surface en n'employant qu'une seule antenne ; son efficacité reste à ce jour inconnue, faute d'avoir pu être testée. Enfin, la réalisation d'un connecteur commercialisable implique le dépôt d'une couche de finition protégeant le film de cuivre de l'oxydation et de l'usure mécanique liée aux emboîtements. Il a été évoqué de réaliser cette couche en nitrure de titane, quelques essais ont montré la potentialité de ce matériau. Le nickel, matériau de finition des connecteurs réalisés par voie humide est également un candidat potentiel, toutefois, son caractère amagnétique peut être problématique pour un procédé de pulvérisation magnétron dans la mesure où il ne permettrait pas l'extension du champ magnétique en face avant de la cible à pulvériser.

Lors de ce travail de thèse, une étude à caractère plus fondamental a été menée afin d'établir les mécanismes prenant place dans le plasma, ceux-ci jouant un rôle sur les transferts d'énergie en surface ce qui régit la structure et les propriétés des couches de cuivre. Les mesures de spectroscopie d'émission optique et d'absorption résonnante, bien qu'incomplètes laissent supposer un très fort peuplement du métastable du cuivre neutre qui présente une configuration de cœur en 3d9. L'ionisation du cuivre, se faisant suivant plusieurs processus, peut en grande partie emprunter un chemin via ce niveau métastable. Une campagne de spectroscopie d'absorption optique, menée en suivant les recommandations de Naghshara, pourrait être entreprise en étudiant cette fois-ci le peuplement du deuxième niveau d'ionisation du cuivre qui présente une configuration de cœur en 3d9. Une estimation du taux d'ionisation du cuivre pourrait alors être suggérée. Qui plus est, notre intérêt vis à vis de la décharge IPVD de cuivre/argon nous a mené à entreprendre le développement d'un modèle collisionnel radiatif afin

d'identifier les processus et les vecteurs (métastable, ions, rayonnement, électrons…) prépondérants pour l'ionisation du cuivre d'une part, et plus généralement pour le dépôt d'énergie en surface.

# ANNEXE

En prévision de la transposition industrielle du procédé IPVD développé dans le cadre du projet DEPOPLASMA, nous avons sollicité plusieurs sociétés spécialisées dans le confection de réacteurs sous vide pour concevoir un réacteur pilote adapté au dépôt de films de cuivre sur poly-sulfure de phénylène. L'offre formulée par la société alliance concept a été retenue et est présentée ci-après.

# Offre de Prix Budgétaire n° 10606K

**Objet: DECORA 900**

**Introduction:**

**Equipement de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron DECORA 900. Le système sera équipé de:**

- une enceinte à vide à porte frontale.
- un ensemble de quatre cathodes 381x127 mm polarisées en DC. Chacune des cathodes aura sa propre alimentation de puissance.
- un ensemble de huit boucles RF (deux boucles par magnétron) polarisées par huit alimentations de puissance RF 300W.
- un cache cathodes motorisé.
- un porte-substrat carrousel tournant.
- une ligne de pompage cryogénique avec pompe primaire à palettes surmontée d'un roots.
- un ensemble de deux lignes de gaz
- un ensemble de servitudes
- pilotage par superviseur PC AC3000

Le développement de cet équipement sera basé sur un de nos produits actuels dénommé DECORA 760.

## BATI

***Châssis support machine Qté: 1***

Il est réalisé en profilés d'acier mécano-soudés pour montage de l'enceinte. L'ensemble est habillé par un jeu de panneaux amovibles, respectivement placés en parties inférieure et supérieure permettant une excellente accessibilité à tout l'équipement. Quatre pieds ajustables en hauteur autorisent la mise à niveau de la machine. Les couleurs utilisées sont le gris Ral 7005 et le blanc Ral 9016 garantissant l'esthétique de l'ensemble. La baie de pilotage est reliée au châssis supportant la chambre de dépôt par un chemin de câbles positionné en partie supérieure de l'ensemble et protégé par un capotage assurant à la fois l'esthétique et la rigidité du support. Tous les organes de pilotage (régulation de température, coffret de la pompe cryogénique,

automatisme AC1000 ou AC3000...) ainsi que les composants électromécaniques sont placés dans la baie.



*Photo face avant machine DECORA 760*

**ENCEINTE**

***Enceinte à vide Qté: 1***

Elle est réalisée en acier inox austénitique 304L. Le socle de base (posé sur le châssis) supporte une chambre demi-cylindrique et porte frontale équipée de deux hublots obturables DN 40, pour visualiser l'intérieur de la chambre.
Dimensions utiles de la chambre:
Hauteur: 660 mm (à confirmer lors de l'étude)
Diamètre: 900 mm (à confirmer lors de l'étude).
Le nettoyage de l'enceinte est facilité par le montage d'un jeu d'écrans de protection des parois internes, facilement amovible grâce à un système d'attaches rapides. La base de l'enceinte est fermée par une platine recevant les différentes sources.
La chambre comporte:
En partie supérieure:
- 1 piquage DN 40 (libre).
- 2 piquages CF 35.
- 1 piquage 1/4 VCR (libre).
- 1 orifice DN 320 pour le passage de la mécanique du porte-substrat.
- 1 piquage DN 16.

Sur la canalisation de pompage:
- 1 piquage DN 16.
- 1 piquage DN 25 occupé par la mesure de pression.
- 1 piquage DN 50 pour le prévidage de l'enceinte.

1 piquage 1/4 VCR pour la remise à atmosphère du bâti
Dans cette version, l'enceinte à vide n'est pas refroidie par circulation d'eau.

**SOURCES**

***Cathodes magnétron rectangulaires 381x127mm Qté: 4***

Les sources de pulvérisation sont des cathodes présentant la technologie magnétron et développées par nos soins.
Caractéristiques:
cathode magnétron DC/RF avec de cible utile 381x127 mm, refroidie à l'eau, installée en face à face. Deux des cathodes seront montées en internes et la seconde paire sera installée en passe-paroi. Les gaz seront injectés à proximité immédiate de la cible par le biais d'anneaux injecteur de gaz. Les différentes cathodes seront alimentées par un ou plusieurs générateurs.

***Cache cathode Qté: 1***

Installation d'une motorisation brushless permettant de piloter le cache et de positionner celui-ci dans la configuration choisie. Cette option vous permet de disposer des deux modes de fonctionnement possibles sur l'équipement:
deux cathodes protégées, dépôt avec les deux autres.
les quatre cathodes protégées pour réaliser la pré-pulvérisation en vue d'une utilisation groupée des quatre magnétrons.

***Alimentation de puissance DC des cathodes Qté: 4***

Les cathodes seront polarisées grâce à un ensemble de quatre alimentations HUTTINGER PFG 3000 DC. Cette alimentation présente les caractéristiques suivantes:
Puissance de sortie 3000 W.
Alimentation entièrement transistorisée, avec régulation de la puissance de sortie, du courant et de la tension.
Contrôle de l'ensemble par microprocesseur intégré.
Menu déroulant des paramètres du générateur.
Suppression rapide des arcs et destruction de paillettes.
Ce type de générateur peut être régulé en tension, courant et puissance.
Cette alimentation permet de travailler avec une densité de puissance maximale de 3,1 W/cm².
Nous vous proposons en option diverses alimentations permettant d'atteindre des densités de puissance supérieures. En option nous proposons l'installation de générateurs de puissance RF sur deux des quatre cathodes en remplacement de deux alimentations DC 3000W. La paire de cathodes polarisée en DC sera utilisée pour le dépôt métallique.

***Boucle RF Qté: 8***

Afin de travailler en IPVD, chaque magnétron sera surmonté de deux boucles polarisées RF. Ces boucles seront refroidies par circulation d'eau. Compte tenu de la configuration de l'équipement le système sera équipé au bilan de huit boucles. Le design de la boucle sera donné par le LPGP.

***Alimentation de puissance des boucles RF Qté: 8***

Suivant les développements réalisés au LPGP, chacune des boucles sera polarisées par une ligne de puissance délivrant au maximum 300W. Le générateur RF HUTTINGER PFG 300RF est raccordé à un adaptateur d'impédance PFM 1500 A qui sera fixé au plus proche de la zone active. L'alimentation HUTTINGER RF (13,56 MHz) possède les caractéristiques suivantes :

- Puissance de sortie 300 W.
- Alimentation entièrement transistorisée, avec régulation de la puissance de sortie.
- Contrôle de l'ensemble par microprocesseur intégré.
- Menu déroulant des paramètres du générateur et de l'adaptateur d'impédance.
- Adaptateur automatique d'impédance avec liaison par fibre optique au générateur (élimination des interférences).
- Possibilité de travail en mode puissance ou en mode VDC bias.

Un adaptateur automatique d'impédance PFM 300 A HÜTTINGER est placé au plus près des boucles. La communication entre le générateur et l'adaptateur se fait par fibres optiques. Le retour des valeurs des capacités d'accord et de charge (point de fonctionnement) se fait sur l'écran à cristaux liquides du générateur.

Etant donné que nous allons travailler avec quatre cathodes DC et huit boucles RF au maximum, il est nécessaire de prévoir deux déphaseurs RF.

**POMPAGE**

***Ligne de pompage Qté: 1***

Les sous ensembles suivants permettent le pompage de la chambre afin d'obtenir un vide secondaire de qualité:

**Pompe primaire à palettes ADIXEN, modèle 2063 SD :**

- Equipée avec un filtre séparateur de brouillard modèle OME40S,
- Débit nominal: 63 m3/h,
- Pompe remplie avec huile minérale ALCATEL 120,
- Pompe à 2 étages.

Pompe roots ADIXEN, modèle RSV 301B, permettant d'optimiser les performances de descente en vide primaire.

Pompe secondaire cryogénique CTI, modèle On Board 10 en DN320 ISO-K avec programmation intégrée:

- Pression limite: 8.10-10 mbar.
- Vitesse de pompage N2: 3000 l/s.
- Compresseur 9600, refroidi à l'eau.

Affichage du module On Board :

- température des étages.
- contrôle de la régénération.

Vanne série CTI, commande connectée via un flexible de la pompe primaire, à la pompe cryogénique pour la régénération,

Vanne by-pass VAT DN 40 série 24, commande pneumatique connectée via un flexible de la pompe primaire à la chambre pour le prévidage.

Vanne secondaire pendulaire VAT DN 320 série 65, motorisée pas à pas gérée par son coffret de contrôle intégré permet de travailler en asservissement de pression.

Mesure de pression par jauge INFICON de type BCG 450 combinée

- Gamme de mesure: 1000 - 10-10 mbar.
- Jauge combinée Pirani avec Bayard-Alpert avec capteur capacitif pour la détection de la pression atmosphérique.

La mesure de pression lors des phases de process sera réalisée grâce à une jauge de mesure de pression absolue type Baratron :mesure de la pression totale par jauge capacitive INFICON, indépendante de la nature du gaz.

- Type CDG 045.
- gamme de mesure : 0,1 Torr.
- membrane céramique et contrôle de température.

Remise à l'atmosphère par introduction d'azote par vanne QUALIFLOW pneumatique VCR ¼ inch.

Un système de pompage lent et de remise à atmosphère lente seront également prévus en parallèle des lignes standards afin de limiter toute turbulence lors de ces phases.

Pompage inter-joints:

Un circuit de pompage inter-joints est connecté à tous les sous ensembles présentant un passage à vide en rotation, ou translation (cache cibles, certains axes de porte substrats etc). Tous ces circuits annexes sont raccordés sur le circuit de vide primaire.

La gestion du pompage semi-automatique est gérée par l'automate programmable. Selon le niveau d'automatisation retenu, les commandes de fonctionnement ainsi que les paramètres de vide, sont accessibles depuis le contrôleur de séquences AC3000.

**PORTE SUBSTRAT**

***Carrousel support pièce Qté: 1***

Le porte substrat est motorisé par le dispositif suivant:
- un passage tournant étanche à double joint avec pompage différentiel,
- une motorisation brushless sera utilisée. Elle permet l'entraînement en rotation continue de la partie active avec paramétrage de la vitesse de rotation mais également de travailler en mode balayage (vitesse et angle paramétrables).

Le carrousel sera au potentiel flottant. Le porte-substrat se compose de deux couronnes reliées par un jeu de colonnes. Des orifices seront réalisés sur chacune des couronnes de vous permettant de fixer vos supports échantillons. Les supports échantillons ne font pas partie de la fourniture.

**GAZ**

***Alimentation gaz Qté: 1***

D’un point de vue process, l’injection de gaz réactif se fera au plus au plus près des cathodes grâce à l’installation de quatre anneaux injecteurs de gaz. Le circuit d'alimentation est constitué de trois lignes de gaz : Ar, N2.

Chaque ligne est composée de :
- une vanne d'isolement pneumatique,
- un débitmètre massique BROOKS.

L'injection de gaz se fera par des anneaux injecteurs de gaz installés sur les quatre cathodes.

**SERVITUDES**

***Servitudes DECORA 760 Qté: 1***

L'installation comportera trois circuits indépendants de fluides qui devront être alimentés par un réseau externe:
- Circuit d'air comprimé (5 bars);
- Circuit d'azote pour la remise à l'atmosphère (2 bars);

- Circuit d'eau de refroidissement pour les sources.
Chaque ligne d'eau de refroidissement pourra être isolée par vannes manuelles sur "départ" et "retour" et purgée à l'air comprimé afin d'éviter toute fuite d'eau lors de l'intervention sur un élément. Les lignes d'eau principales comporteront un contrôleur de débit d'eau pour garantir la sécurité de l'élément concerné en cas de défaillance du refroidissement.

**AUTOMATISME**

***Automatisme AC 3000 Qté: 1***

Il inclut un automate programmable relié à un ordinateur PC et l'installation d'un système de pilotage en version AC3000 constitué de:
- un ordinateur Pentium avec progiciel de supervision INDUSCREEN fonctionnant sous WINDOWS XP Pro.
- un automate de type SIEMENS S7 Premium.
- le câblage et l'organisation de la baie électrique de l'équipement suivant les normes en vigueur.

Le logiciel de supervision AC3000 permet un fonctionnement totalement automatique de l'équipement au travers de programmes de procédé permettant d'enchaîner des étapes prédéfinies.

Le programme AC3000 offre les fonctions suivantes:
- Visualisation de l'état de l'équipement et des paramètres du procédé en temps réel par le biais de synoptiques animés.
- Report et archivage des alarmes et des évènements survenus sur l'équipement dans le journal des évènements.
- Protection des différentes fonctions du logiciel par mots de passe, ce qui permet différents niveaux d'accès en fonction des utilisateurs.
- Edition et stockage d'un nombre illimité de programmes de procédé et d'étapes de procédé.
- Enregistrement et export automatique des variables du procédé (date, nom, paramètres de dépôt...).
- Exploitation du contenu des enregistreurs par un traceur de courbes paramétrable.
- Possibilité de gérer l'équipement grâce à trois modes de fonctionnement:

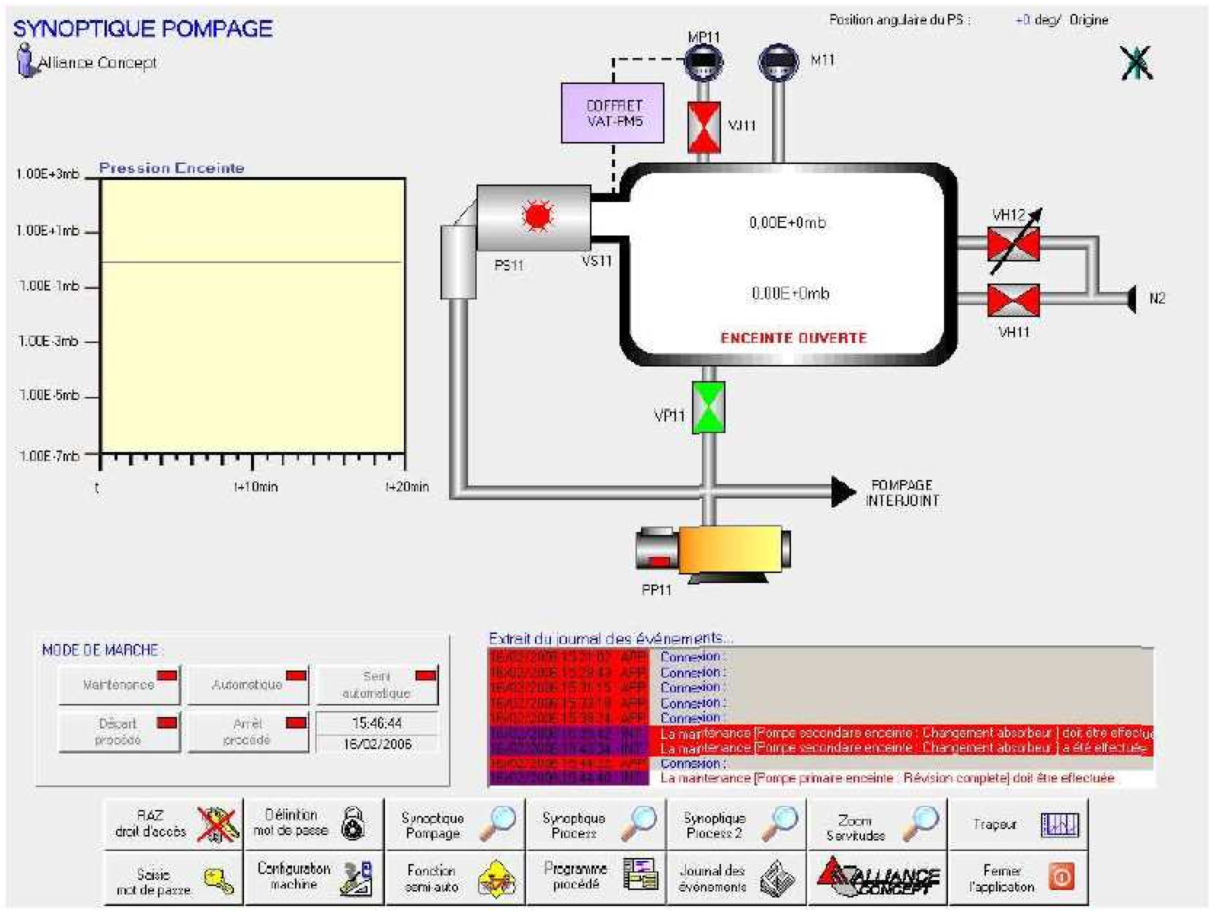
*Mode automatique: Mode permettant l'exécution intégrale et automatique des programmes de procédé

*Mode semi-automatique: Mode permettant d'exécuter des fonctions élémentaires

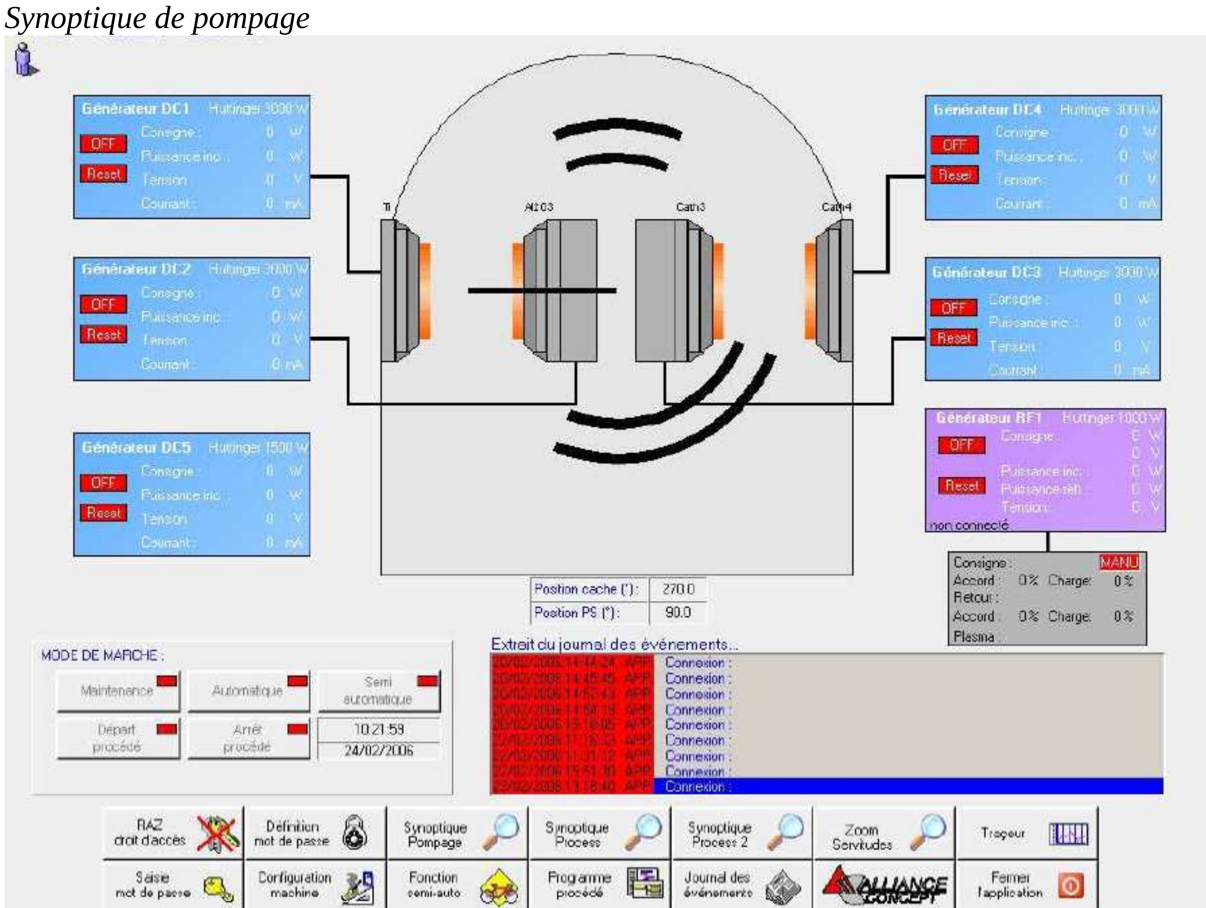
*Mode manuel: Mode permettant d'actionner individuellement tous les actionneurs de l'équipement (destiné à un personnel habilité)

- Sécurisation du personnel et de l'équipement par arrêt du programme si défaut critique,
- Gestion de la maintenance grâce à un agenda permettant de signaler à l'utilisateur quel organe ou sous-ensemble à besoin d'une maintenance.

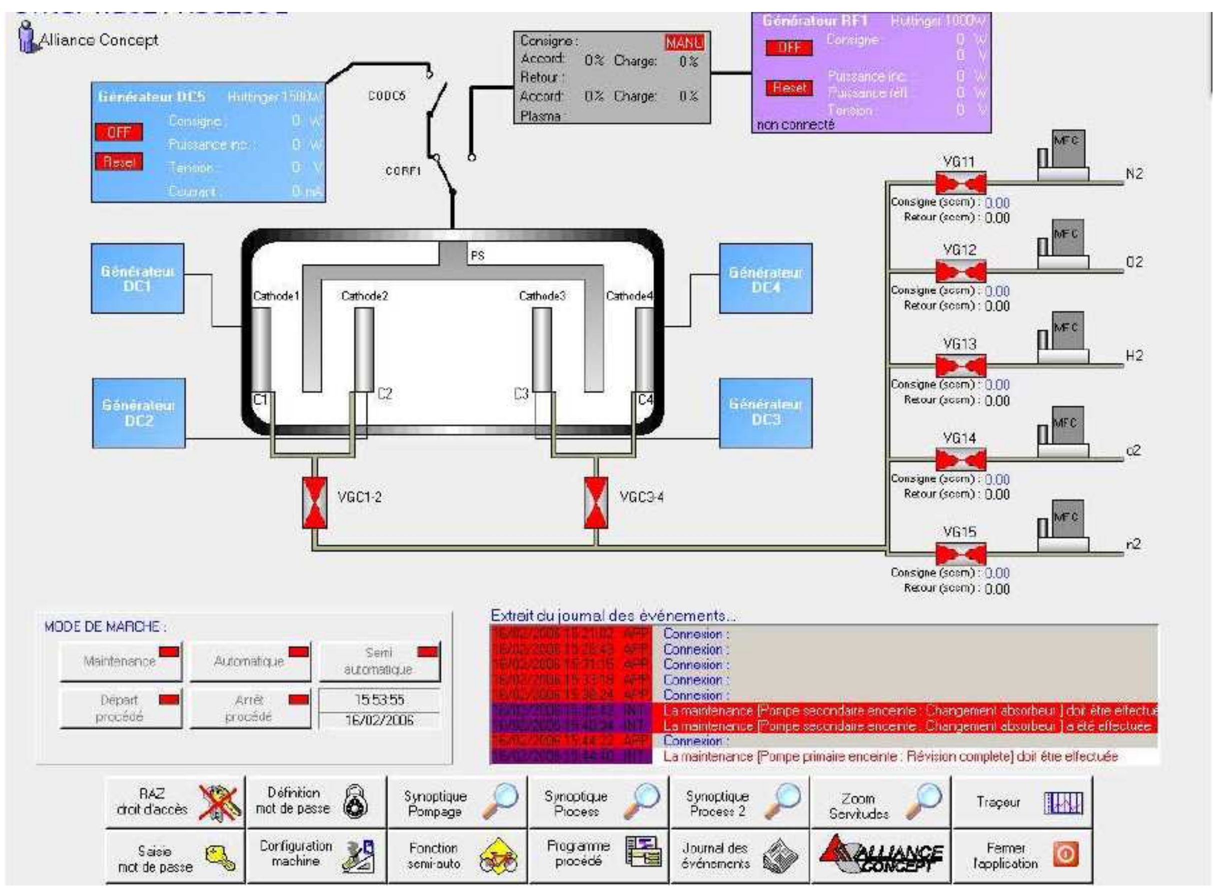
Exemples de synoptiques




*Synoptique de pompage*




*Synoptique process: puissance*



*Synoptique process: gaz + polarisation porte-substrat*

Le PC sera équipé de disques durs miroirs montés en RAID 1. Le mode RAID 1 permet, par le biais de l'installation d'un second disque dur de même capacité que le premier, de créer un miroir des données sauvées sur le disque 1. Cette méthode fait une copie parfaite du disque 1 sur le disque 2 en temps réel et de façon transparente. Ainsi dans l'hypothèse où un des deux disques rencontre un problème majeur, aucune donnée sera perdue et le système continuera à fonctionner normalement car il reste au sein de l'équipement un « duplicata » complet des données du système.
En revanche, il est évident que lors dune panne telle que celle-ci il est indispensable de changer le disque défectueux dans les meilleurs délais. En effet, durant ce lapse de temps plus aucune tolérance de panne ne sera permise étant donné que le système ne travaillera plus que sur un seul disque. Ce qui revient à une configuration PC classique avec un seul disque dur.
Enfin, le montage en disques durs en racks extractibles permet d'effectuer l'opération de changement de l'un des disques sans démontage du PC.

**REALISATION**

***Fabrication DECORA 760 Qté: 1***

L'équipement proposé sera réalisé avec des composants de première Qualité. L'assemblage et la mise au point seront effectuées par nos techniciens hautement qualifiés et avec des méthodes parfaitement établies grâce à notre expérience dans le domaine des dépôt par voie physique. L'équipement comportera un marquage de conformité aux spécifications européennes CE. L'installation sur site sera assurée par nos techniciens. Cette installation s'opère en une semaine.

(5 jours ouvrés consécutifs).

La garantie sera de un an à compter de la date de livraison, pièces et main d'oeuvre. Une formation d'une durée de une journée sera proposée au personnes qui utiliseront l'équipement pour sensibiliser ces derniers sur des points de vue pratiques, maintenance mais également de sécurité. Une liste des opérations de maintenance de premier niveau sera livrée avec l'équipement. L'équipement sera livré avec deux jeux de documentation. Ce jeu de documentation comprendra:
- Un manuel d'utilisation
- Un dossier électrique de l'équipement

Tous ces documents seront rédigés en français.

**CONDITIONS COMMERCIALES**

*Prix:*

Prix du système tel que décrit: 522 260,00 €HT

*Validité:*

Délai de validité de cette offre: 2 mois

*Délai de livraison:*

Délai de livraison sur site après réception de commande: 7 à 10 mois

# BIBLIOGRAPHIE

1. Torndahl, T., M. Ottosson, and J.O. Carlsson, *Growth of copper metal by atomic layer deposition using copper(1) chloride, water and hydrogen as precursors.* Thin Solid Films, 2004. **458**(1-2): p. 129-136.
2. Rech, J., 2002, ENSAM: Cluny.
3. Kupfer, H. and G.K. Wolf, *Plasma and ion beam assisted metallization of polymers and their application.* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **166**: p. 722-731.
4. Schuelke, T., et al., *Comparison of DC and AC arc thin film deposition techniques.* Surface & Coatings Technology, 1999. **120**: p. 226-232.
5. Ryabchikov, A.I., et al., *Recent advances in surface processing with the filtered DC vacuum-arc plasma.* Vacuum, 2005. **78**(2-4): p. 445-449.
6. Kalber, T. and T. Jung, *A novel low-cost process for the deposition of metallic and compound thin films on plastics.* Surface & Coatings Technology, 1998. **98**(1-3): p. 1116-1120.
7. Rossnagel, P.a., *PVD for microelectronics: Sputter deposition applied to semiconductors manufacturing*. Thin films, ed. A. press1999, San Diego.
8. Rossnagel, S.M. and J. Hopwood, *MAGNETRON SPUTTER-DEPOSITION WITH HIGH-LEVELS OF METAL IONIZATION.* Applied Physics Letters, 1993. **63**(24): p. 3285-3287.
9. de Poucques, L., et al., *Comparison of the ionisation efficiency in a microwave and a radio-frequency assisted magnetron discharge.* Surface & Coatings Technology, 2005. **200**(1-4): p. 800-803.
10. Kouznetsov, V., et al., *A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities.* Surface & Coatings Technology, 1999. **122**(2-3): p. 290-293.
11. Ehiasarian, A.P., et al., *High power pulsed magnetron sputtered CrNx films.* Surface & Coatings Technology, 2003. **163**: p. 267-272.
12. Ganciu-Petcu M, H.M., Dauchot JP, Konstantinidis S, Bretagne J, de Poucques L, Touzeau M, *Pulsed magnetron sputtering deposition with preionisation*, 2007: USA.
13. Guo, X.Z., et al., *Phase and microstructure evolution in precursor plasma-sprayed YIG coatings.* Ceramics International, 2006. **32**(1): p. 61-66.
14. Lackner, J.M., *Industrially-styled room-temperature pulsed laser deposition of titanium-based coatings.* Vacuum, 2005. **78**(1): p. 73-82.
15. Von Engel, *Ionized gases*1955, Oxford: Clarendon Press.
16. J.A. Thornton, A.S.P., *Thin film processes*, ed. W.K. J.L. Vossen1978, New York and London: Academic Press.
17. Lu, J.Q. and M.J. Kushner, *Effect of sputter heating in ionized metal physical vapor deposition reactors.* Journal of Applied Physics, 2000. **87**(10): p. 7198-7207.
18. Vitelaru, C., et al., *Space-resolved velocity and flux distributions of sputtered Ti atoms in a planar circular magnetron discharge.* Plasma Sources Science & Technology, 2011. **20**(4).

19. *SRIM*. Available from: http://www.srim.org.

20. Depla, D., J. Haemers, and R. De Gryse, *Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides.* Thin Solid Films, 2006. **515**(2): p. 468-471.

21. H.R. Kaufman, R.S.R., *Operation of Broad Beam Ion Sources*1987, Alexandria: Commonwealth Scientific.

22. S.M. Rossnagel, J.J.C., W.D. Westwood, *Handbook of Plasma Processing Technology*1990, New Jersey, USA: Noyes Publications.

23. Ball, L.T., et al., *AN INTERFEROMETRIC INVESTIGATION OF THE THERMALIZATION OF COPPER ATOMS IN A MAGNETRON SPUTTERING DISCHARGE.* Journal of Applied Physics, 1986. **59**(3): p. 720-724.

24. Matsuda, Y., et al., *ENERGY-DEPENDENCE OF ANGULAR-DISTRIBUTIONS OF SPUTTERED PARTICLES BY ION-BEAM BOMBARDMENT AT NORMAL INCIDENCE.* Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1986. **25**(1): p. 8-11.

25. Rossnagel, S.M., *GAS-DENSITY REDUCTION EFFECTS IN MAGNETRONS.* Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1988. **6**(1): p. 19-24.

26. Robinson, R.S., *R energetic binary collisions in rare gas plasmas.* J. Vac. Sci. & Tech., 1979. **16**: p. 185-188.

27. Rossnagel, S.M. and J. Hopwood, *METAL-ION DEPOSITION FROM IONIZED MAGNETRON SPUTTERING DISCHARGE.* Journal of Vacuum Science & Technology B, 1994. **12**(1): p. 449-453.

28. J. Bretagne, C.B.-L., L. de Poucques, G. Gousset, M.C. Hugon, J.C. Imbert, O. Leroy, L. Teulé-Gay, M. Touzeau, P. Vasina, O. Voldoire, *Recent developments on ionised physical deposition: Concepts, Determination of the ionisation efficiency and improvement of deposited films*, in *NATO Advanced Research Workshop on Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*, D.V.S. A.A. Voevodin, E.A. Levashov, J.J. Moore, Editor 2003, Kluwer Academic Publishers: Moscow.

29. Machunze, R., et al., *Stress and texture in HIPIMS TiN thin films.* Thin Solid Films, 2009. **518**(5): p. 1561-1565.

30. Dickson, M. and J. Hopwood, *Axially-resolved study of highly ionized physical vapor deposition.* Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1997. **15**(4): p. 2307-2312.

31. Lennon, M.A., et al., *RECOMMENDED DATA ON THE ELECTRON-IMPACT IONIZATION OF ATOMS AND IONS - FLUORINE TO NICKEL.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(3): p. 1285-1363.

32. Imbert, J.C., *Etude spatio-temporelle d'un procédé de pulvérisation cathodique magnétron à fort degré d'ionisation de la vapeur pulvérisée*, in *EDOM*2006, Paris Sud XI: Orsay.

33. Konstantinidis, S., et al., *Measurement of ionic and neutral densities in amplified magnetron discharges by pulsed absorption spectroscopy.* Journal of Applied Physics, 2004. **95**(5): p. 2900-2905.

34. Nakamura, T. and K. Okimura, *Ti ion density in inductively coupled plasma enhanced dc magnetron sputtering.* Vacuum, 2004. **74**(3-4): p. 391-395.

35. Yamashita, M., et al., *Studies on magnetron sputtering assisted by inductively coupled RF plasma for enhanced metal ionization.* Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1999. **38**(7B): p. 4291-4295.

36. Mahony, C.M.O., P.D. Maguire, and W.G. Graham, *Electrical characterization of radio frequency discharges.* Plasma Sources Science & Technology, 2005. **14**(2): p. S60-S67.

37. Imbert, J.C., et al., *Experimental study of a radio-frequency Ionized Physical Vapour Deposition process: Contamination by the internal coil.* Thin Solid Films, 2008. **516**(15): p. 4700-4708.

38. Chapman, B., *Glow Discharge Processes*1980, USA: John Wiley & Sons.

39. A. Pimpinelli, J.V., *Physics of cristal growth*1998, Cambridge: Cambridge University Press.

40. Thornton, J.A., *High Rate Thick Film Growth.* Annual Review of Materials Science, 1977. **7**: p. 239-260.

41. Hoffman, D.W., *PERSPECTIVE ON STRESSES IN MAGNETRON-SPUTTERED THIN-FILMS.* Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, 1994. **12**(4): p. 953-961.

42. Yarimbiyik, A.E., et al., *Experimental and simulation studies of resistivity in nanoscale copper films.* Microelectronics Reliability, 2009. **49**(2): p. 127-134.

43. Zhang, W., et al., *Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal films.* Microelectronic Engineering, 2004. **76**(1-4): p. 146-152.

44. Day, M.E., et al., *CORRELATION OF ELECTRICAL-RESISTIVITY AND GRAIN-SIZE IN SPUTTERED TITANIUM FILMS.* Thin Solid Films, 1995. **254**(1-2): p. 285-290.

45. Lamure, A. *Adhésion et Adhérence des Matériaux*. Available from: http://www.inp-toulouse.fr/fr/espace-tice/materiaux-et-polymeres.html.

46. Anagreh, N., L. Dorn, and C. Bilke-Krause, *Low-pressure plasma pretreatment of polyphenylene sulfide (PPS) surfaces for adhesive bonding.* International Journal of Adhesion and Adhesives, 2008. **28**(1-2): p. 16-22.

47. Langmuir, I., *The pressure effect and other phenomena in gaseous discharges.* Journal of the Franklin Institute, 1923. **196**(6): p. 751-762.

48. Pointu, A.M., *Méthodes de mesures dans les plasmas: les sondes électrostatiques*. Cours de DEA "Physique des Gaz et des Plasmas"1993, Orsay.

49. R. Godd, J.G.L., *Total current to cylindrical collectors in collisionless plasma flow.* Planetary and Space Science, 1983. **31**(3): p. 275-283.

50. Zemansky, M., *Resonance Radiations ans Excited Atoms*1961, New York: Cambridge Universited Press.

51. S. Hagström, C.N., K. Siegbahn, *Electron spectroscopy for chemical analyses.* Physics Letters, 1964. **9**(3): p. 235-236.

52. H.P. Klug, L.E.A. *X-Ray Diffraction Procedures*. 1974. John Wjley & Sons Inc.

53. B.E. Warren, B.L.A., Journal of Applied Physics, 1950. **21**: p. 595.

54. Bisaro, R., *Cours de magister: "Diffraction des rayons X"*2009, Orsay.

55. Valdes, L. *Resistivity measurements on Germanium transistors*. in *I.R.E.* 1954 (Feb).

56. M. Yamashita, M.A., *Geometrical Correction Factor for Semiconductor Resistivity Measurements by Four-Point Probe Method.* Jpn. J. Appl. Phys. , 1984(23): p. 1499-1504.

57. Suzuki, K., et al., *Effects of capacitance termination of the internal antenna in inductively coupled plasma.* Plasma Sources Science & Technology, 2000. **9**(2): p. 199-204.

58. Suzuki, K., et al., *Power transfer efficiency and mode jump in an inductive RF discharge.* Plasma Sources Science & Technology, 1998. **7**(1): p. 13-20.

59. M.A. Liebermann, A.L., *Principles of plasma discharge and materials processing*1994, USA: Wiley.

60. Turner, M.M., *Simulation of kinetic effects in inductive discharges.* Plasma Sources Science & Technology, 1996. **5**(2): p. 159-165.

61. Ricard, A., *Optical spectroscopy on processing plasmas: cathode magnetron sputtering and flowing post-discharges for elastomer activation and medical sterilization.* Thin Solid Films, 2005. **475**(1-2): p. 1-5.

62. Bretagne, J., et al., *RELATIVISTIC ELECTRON-BEAM-PRODUCED PLASMAS .1. COLLISION CROSS-SECTIONS AND LOSS FUNCTION IN ARGON.* Journal of Physics D-Applied Physics, 1986. **19**(5): p. 761-777.

63. Guimaraes, F. and J. Bretagne, *Study of an argon magnetron discharge used for molybdenum sputtering. I: collisional radiative model.* Plasma Sources Science & Technology, 1993. **2**(3): p. 127-137.

64. Guimaraes, F., J.B. Almeida, and J. Bretagne, *Study of an argon magnetron discharge used for molybdenum sputtering. II: spectroscopic analysis and comparison with the model.* Plasma Sources Science & Technology, 1993. **2**(3): p. 138-144.

65. R.L. Kurucz, B.B.; Available from: http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html.

66. Laux, C.O., et al., *Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas.* Plasma Sources Science & Technology, 2003. **12**(2): p. 125-138.

67. Leroy, O., et al., *Determination of titanium temperature and density in a magnetron vapor sputtering device assisted by two microwave coaxial excitation systems.* Journal of Vacuum Science & Technology A, 2004. **22**(1): p. 192-200.

68. Naghshara, H., et al., *Measured density of copper atoms in the ground and metastable states in argon magnetron discharge correlated with the deposition rate.* Journal of Physics D-Applied Physics, 2011. **44**(2).

69. Sridhar, G., S. Singh, and L.M. Gantayet, *Study of gain dynamics and temporal jitter effects in copper vapor laser oscillator-amplifier chain.* Optics Communications, 2009. **282**(6): p. 1196-1201.

70. J. Bretagne, *Rapport final du contrat C.E.A. n°.SA.4613*, 1984, LPGP: Orsay.

71. Benzeggouta, D., M.C. Hugon, and J. Bretagne, *Study of a HPPMS discharge in Ar/O(2) mixture: II. Plasma optical emission and deposited RuO(x) film properties.* Plasma Sources Science & Technology, 2009. **18**(4).

72. Benzeggouta, D., et al., *Study of a HPPMS discharge in Ar/O(2) mixture: I. Discharge characteristics with Ru cathode.* Plasma Sources Science & Technology, 2009. **18**(4).

73. Lim, J.W., K. Mimura, and M. Isshiki, *Thickness dependence of resistivity for Cu films deposited by ion beam deposition.* Applied Surface Science, 2003. **217**(1-4): p. 95-99.

74. Kersten, H., et al., *The energy balance at substrate surfaces during plasma processing.* Vacuum, 2001. **63**(3): p. 385-431.

75. Krill, C.E. and R. Birringer, *Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis.* Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 1998. **77**(3): p. 621-640.

76. J. Moulder, W.S., P. Sobol, K. Bomben, , *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. R.K. J. Chastain: Physical Electronics Inc. Publishing.

77. Yeh, T.S., J.M. Wu, and L.J. Hu, The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2008. **516**(21): p. 7294-7298.

# Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur

*Ismaël Guesmi*

**Résumé :**

De nombreuses applications industrielles nécessitent le dépôt de films métalliques à la surface de polymères afin de conférer une fonction de conduction électrique à ces matériaux isolants. Cette étude a été motivée par la volonté de la société Radiall, dont une partie de l'activité concerne la réalisation de connecteurs à haute performance, de remplacer le procédé de métallisation par voie humide par un procédé de dépôt par voie sèche plasma. Le travail présenté ici porte ainsi sur l'étude du procédé de pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur par plasma radiofréquence (RF-IPVD) pour le dépôt de couches minces de cuivre sur substrats de formes complexes en poly-sulfure de phénylène. Cette thèse regroupe d'une part les résultats concernant la métallisation des connecteurs et d'autre part l'analyse de la phase plasma. La validation du procédé RF-IPVD a comporté plusieurs étapes : i) le développement du traitement du polymère par plasma ICP avant dépôt du film de cuivre afin que l'adhérence satisfasse la norme ISO 2409. ii) la détermination des paramètres d'élaboration permettant d'optimiser la conductivité des films et leur conformité sur les substrats 3D. Ces travaux se sont concrétisés par la définition d'un réacteur pilote dans l'optique de réaliser la transposition à l'échelle industrielle du procédé RF-IPVD. Plusieurs études à caractère fondamental ont également été menées afin, d'une part, de comprendre les mécanismes régissant l'adhérence (analyses XPS) et ceux régissant la résistivité (analyses DRX). D'autre part, l'utilisation de divers diagnostics de la phase plasma ont été employés afin de comprendre les mécanismes de transfert d'énergie prenant place dans le milieu gazeux et responsables des propriétés des dépôts.

***Summary :***

Many industrial applications require the deposition of metal thin films on polymer surfaces in order to confer electrical conductive function to these insulating materials. This study was motivated by the will of Radiall company, which is a high performance connectors maker, to substitute the chemical bath metallization process by a plasma deposition process. The present work focuses on the study of a magnetron sputtering process with ionization of the mettalic vapor plasma (RF-IPVD) for depositing thin copper films on complex shapes poly-phenylene sulfide substrates. This thesis shows the results for the connectors metallization and also the analysis of the plasma. RF-IPVD process validation involves several steps: i) the development of polymer treatment by ICP plasma before depositing copper films in order to meet ISO 2409 adhesion standard. ii) determining the processing parameters to optimize the conductivity of the films and their compliance on the 3D substrates. The industrial part has been concluded by the definition of a prototype reactor with a view to achieve the implementation of the RF-IPVD process on an industrial scale. Several fundamental studies have been performed to understand the mechanisms governing the adhesion (XPS analysis) and those governing the resistivity (XRD analysis). Moreover, the use of various plasma diagnostics were used to understand the energy transfer mechanisms taking place in the gaseous medium and responsible of the films properties.